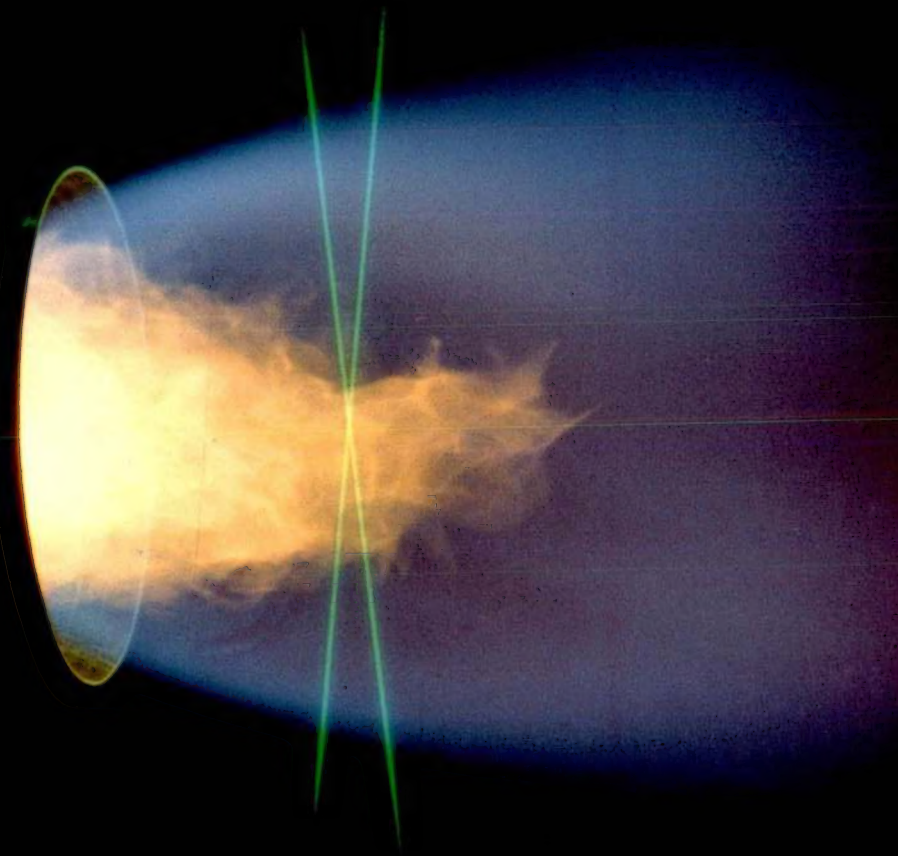
TÉCNICA

revista de Engenharia

Publicação trimestral de investigação científica e desenvolvimento pvp 400$00



número único de 1993
Abril de 1994
ISSN 0040-1714

TAGUSPARK

PARQUE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

OBJECTIVOS GENÉRICOS

- Aproximar as comunidades científico/tecnológica e empresarial.
- Criar um ambiente favorável à inovação.
- Promover a criação de empresas baseadas em conhecimento.
- Atrair empresas nacionais e estrangeiras de alta tecnologia.
- Promover actividades de ensino e formação em ambiente empresarial real.

TAGUSPARQUE, S.A. - Rua Cmdt. Cordeiro Castanheira, 41-2º • 2780 OEIRAS
Tel.: 441 69 31 • Fax: 441 69 36

dimensão 6 | 1994

TÉCNICA

revista de Engenharia

número ÚNICO 1993

3 **Editorial**

5 **Problemas «Simples» em Termodinâmica** António Brotas

9 **A Termodinânica de Rodrigo de Abreu...** José J. Delgado Domingos

15 **Sobre a «Termodinâmica de Rodrigo de Abreu...» de José J. Delgado Domingos** Rodrigo de Abreu

21 **A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional - I** Heitor L. G. Pina

35 **Sobre «A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional» de Heitor L. G. Pina** Rodrigo de Abreu

45 **A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional-II** Heitor L. G. Pina

65 **Sobre um Problema de uma Parede «Adiabática» Móvel Separando Volumes de Gases com igual Pressão e diferente Temperatura** Rodrigo de Abreu

69 **Contribuição para o Esclarecimento de uma Controvérsia associada à Aplicação do Formalismo de Legrange e Sistemas Dissipativos** Rodrigo de Abreu e Mário Pinheiro

Técnica, revista de Engenharia
Publicação Trimestral
p.v.p. 400$00,
distribuição gratuita aos sócios efectivos da AEIST e aos docentes do IST
ISSN 0040-1714
Depósito Legal 41683/90
Registo de Imprensa 101407

Propriedade
Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais, P-1000 Lisboa, Portugal
CN 501055606

Administração, Serviços Comerciais e Assinaturas
Av. Rovisco Pais, P-1000 Lisboa, Portugal
Tel. 351-1-8481018/8417362
Fax. 351-1-8474014/8499242
Correio Electrónico: aeistdoc@eta.ist.utl.pt

Direcção
Director Científico: Manuel Abreu Faro
Director Executivo: Gerardo Vieira Lisboa
Secretariado: GIRE/Paula Carvalho

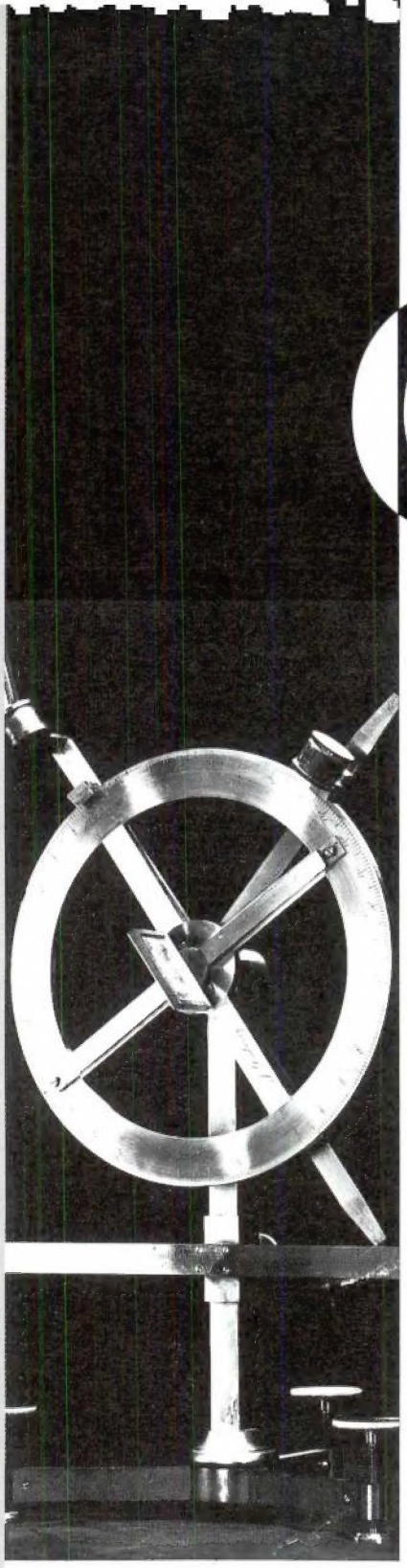
Publicidade
DOSSIER Comunicação e Imagem, Lda.
Rua Eça de Queirós, 18 - 2.º - LISBOA
Telefs:. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21
Fax/Telef. (01) 353 73 16

Execução Gráfica
MIRANDELA Artes Gráficas, S.A.
Rua Rodrigues Faria n.º 103 — 1300 LISBOA
Tel. 363 30 21/9
Fax. 363 47 59
Tiragem: 5000 ex.

Apoio
Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico

DOSSIER
AGÊNCIA DE PUBLICIDADE DE SERVIÇO COMPLETO

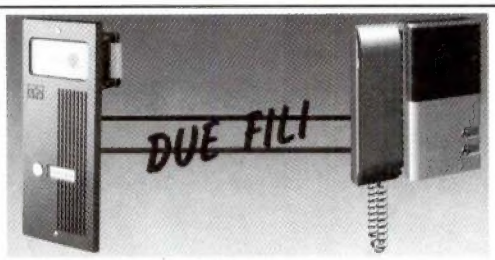
Comunicação e Imagem, Lda.
Rua Eça de Queirós, 18-2.º — 1000 LISBOA
Telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 - Fax/Telef. (01) 353 73 16



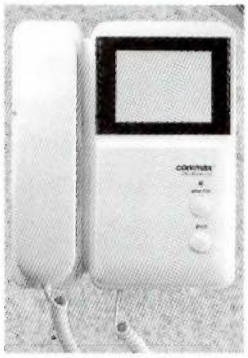
EDITORIAL

Consagra a Técnica este número à Termodinâmica.
É matéria importante e actual.
Facultou-se a intervenção, o livre confronto de ideias,
na responsailidade de quem as expõe e argumenta.
No futuro, por muito interessante que seja,
não poderá a Técnica
repetir quanto agora faz.
Promessa que foi, cumpriu-se.
Na realidade, terá que atender a outras e diversas matérias.
Terá que economizar espaço, reduzir os artigos
à dimensão típica dos artigos de outras revistas cientificas.
Com isto se anuncia o futuro.
Para esse futuro dois factos contribuem como
fonte de esperança:
O permanente interesse e ajuda
do Conselho Directivo do I.S.T.
Um renovado interesse da direcção da A.E.I.S.T.
pela Técnica.
O Instituto Superior Técnico e a Técnica
continuarão, lado a lado.

CONTINUAMOS A CRESCER



CTA - Vídeo-porteiro
Sistema 2 fios
Sistema colectivo
e individual



Kit Vídeo de
Segurança com
memória

COMMAX - Vídeo-porteiro
Sistema de 4 fios
Sistema colectivo e individual

OS MELHORES PRODUTOS

PELAS MELHORES

CONDIÇÕES

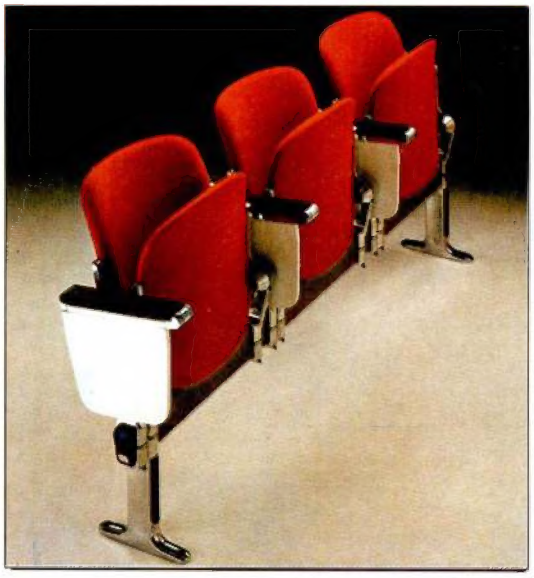
Representantes Exclusivos:

CTA; COMMAX; SINTAL e BRESBERG

CALÇADA DA PICHELEIRA, 117-B 1900 LISBOA Telefs.: **(01) 847 84 35 - 847 84 33** - Fax: **(01) 847 08 93**

Distribuidor
Autorizado

CASTELLI



CADEIRAS AXIS CASTELLI

COMODIDADE

ERGONOMIA

DESIGN

A cadeira para grandes espaços, também presente nos novos auditórios do INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO e do FUNDETEC

ERGUIMEX - Equipamentos e Mobiliário de Escritório, Lda.
Complexo do Paço do Lumiar, L33 - 1600 LISBOA
Telef.: (01) 757 27 29 / 757 27 39 - Fax: (01) 757 29 88

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

António Brotas
Departamento de Física, IST, UTL

PROBLEMAS "SIMPLES" EM TERMODINÂMICA

Resumo
São referidos alguns problemas relacionados com fenómenos correntes habitualmente omissos nos livros de Termodinâmica.

Abstract
Some problems related to ordinary phenomenon and usually absent from Thermodynamics texts are referred.

1 Introdução.

Há problemas aparentemente muito simples que são no entanto quase sempre escamoteados nos livros de Termodinâmica porque não podem ser resolvidos (e porque as disciplinas são como as pessoas orgulhosas que não gostam de mostrar as suas lacunas).

Com intenções puramente didáticas olhemos alguns exemplos:

Um gás está contido numa câmara cilíndrica limitada por um êmbolo momentaneamente imóvel. São supostas asseguradas durante todo o processo condições de não transmissão do calor para o exterior (entre o gás e as paredes do cilindro e o êmbolo). Ao êmbolo é, em seguida, imposto por meios exteriores um movimento periódico. Ao fim de 1000 períodos qual é o estado do gás?

O estudante (ou o professor) habituado aos problemas correntes da Termodinâmica considera de imediato (e correctamente) que o problema é adiabático. Na sequência, escreve a equação das adiabáticas reversíveis:

$$pV^{\gamma} = const. \qquad (1)$$

(ou outra mais complexa no caso de adoptar para o gás uma equação de estado mais exacta do que a dos gases perfeitos) e considera (habitualmente) que, durante o processo, o ponto representativo do estado do gás se desloca no diagrama *(p, V)* sobre a curva adiabática dada pela equação adoptada. Sendo *V* dado pela posição do êmbolo, conclui que, em cada período, o trabalho recebido pelo gás é:

$$\Delta\tau = -\oint p dV = 0. \qquad (2)$$

Como tinha admitido ΔQ=0, conclui que ao fim de cada período (ou de mil, ou de um milhão) o gás volta ao estado inicial.

Ora, na experiência referida, o facto é que o gás aquece.

Como pode ser explicada esta divergência entre a realidade e a "teoria"?

De facto, sendo *p* a pressão dada pela equação das adiabáticas a partir do *V* suposto conhecido, na experiência referida o trabalho trocado entre o gás e o êmbolo é dado não por $\Delta\tau=-pdV$, mas por $\Delta\tau=-p_r dV$, em que p_r é a pressão real sobre a face do êmbolo.

Nas fases de avanço e recuo do êmbolo verifica-se, respectivamente, $p_r>p$ e $p_r<p$. Em consequência, em cada período do movimento do êmbolo temos:

$$\Delta\tau = -\oint p_r dV > -\oint p dV = 0. \qquad (3)$$

Sendo o processo adiabático segundo a hipótese admitida, temos em cada período:

$$\Delta U = \Delta\tau + \Delta Q = \Delta\tau > 0 \qquad (4)$$

Original submetido para publicação em 15 de Dezembro de 1991

O gás, em consequência, aquece (não por que lhe seja fornecido calor, mas por que lhe é fornecido trabalho).

É possível calcular este aumento de energia interna?

Para o fazer seria necessário calcular as diferenças p_r-p no processo descrito. Ora, mesmo na hipótese simplista de não haver transmissão do calor, o problema é um gigantesco problema de mecânica dos fluidos (que exige informações adicionais como as dimensões do cilindro, velocidade do êmbolo, natureza e estado do gás), em que não sabemos se, até hoje, alguém se empenhou. A sua resolução exige, certamente, além de um grande esforço teórico relacionado com problemas de turbulência, poderosos meios de cálculo.

É, pois, natural não encontrar nos livros de Termodinâmica indicações sobre a resolução deste problema. É, no entanto, inconveniente o escamotear do próprio problema e da sua dificuldade, pois são deixadas lacunas que abrem a porta a incompreensões e polémicas que podiam ser evitadas.

Um problema relacionado com o anterior e com uma experimentação muito simples é o seguinte:

Duas massas diferentes de um gás (ou de gases diferentes) ocupam, à mesma temperatura, duas câmaras de volume iguais separadas por uma parede momentaneamente fixa (o mais cómodo é considerar duas fracções de um mesmo cilindro separadas por um êmbolo). Admitindo que não há transmissão do calor nem através das paredes nem através do êmbolo, que sucede quando o êmbolo é destravado?

Como as pressões não são iguais de um e outro lado do êmbolo este entra em movimento. Vamos admitir que conhecemos a sua massa e que ele não tem atrito com a parede. É possível calcular o seu movimento?

O atrás referido estudante (ou professor) treinado nos habituais problemas de Termodinâmica terá tendência a considerar que, de um e de outro lado do êmbolo, as massas de gás evoluem em conformidade com a equação das adiabáticas 1), ou outra mais complexa, mas igualmente reversível. Usando essa equação pode determinar, para cada posição do êmbolo, a pressão de um e de outro lado e, na sequência, a força total que sobre ele se exerce. Conhecida a massa e admitido que não há atrito a determinação do movimento é um mero problema de cálculo. O que acontece, porém, é que este cálculo conduz a um movimento vibratório permanente, isto é, eterno, quando, na realidade, na experiência referida, o êmbolo se imobiliza após algumas poucas vibrações. (Julgar que o sistema se imobiliza quando a pressão se igualiza pela primeira vez de um e outro lado do êmbolo é, obviamente, esquecer ingenuamente a inércia).

É possível calcular o movimento real do êmbolo?

É, ao menos, possível determinar a sua posição final?

A resposta em termos práticos é não.

No primeiro caso, o problema é (em duplicado porque há que fazer o estudo de um e de outro lado do êmbolo, e em mais complicado porque nem sequer está definido à priori o movimento do êmbolo) um dificílimo problema de mecânica dos fluidos semelhante ao anterior. Duvido que alguém tenha chegado a soluções com um cálculo rigoroso. Admito, contudo, que em casos particulares, com hipóteses simplificadoras que traduzam alguns parâmetros, seja possível obter indicações aproximadas (por exemplo, sobre as frequências de vibração e coeficientes de amortecimento).

Mesmo o simples problema da determinação da posição final do êmbolo escapa à Termodinâmica. De facto, nas fases do processo há a considerar a energia cinética macroscópica do êmbolo e das duas massas de gás em movimento de um e de outro lado. Uma vez que o estado final é de imobilismo, e se admitiu não haver atrito entre o êmbolo e a parede, esta energia cinética é dissipada nas duas massas de gás, aumentando a sua energia interna. Para determinar o estado final é preciso conhecer a parte que cabe a um e outro lado, o que não é possível sem um estudo rigoroso. Algumas hipóteses simplificadoras poderão, talvez, ser feitas, mas elas dependerão, necessariamente, dos dados particulares de cada problema. Com efeito, sistemas com as mesmas massas, temperaturas e volumes iniciais evoluem para estados de equilíbrio final diferentes se as formas das câmaras de um e outro lado forem diferentes. Ninguém pode, pois, ter a ilusão de resolver este problema com as simples curvas e equações da Termodinâmica Clássica. Trata-se de um problema vincadamente irreversível que evolui de modo diferente conforme as condições particulares de cada dispositivo.

Um interessante exercício para um (bom) aluno de Termodinâmica é o de, usando a equação dos gases perfeitos, determinar as posições finais do êmbolo nos dois casos extremos da energia ser inteiramente dissipada só de um ou de outro lado. Poderá, depois, considerar os casos intermédios e calcular para todos eles o aumento de entropia desde o estado inicial. Em todos os referidos casos a temperatura final é diferente de um e de outro lado. Se for permitida a transmissão do calor através do êmbolo o sistema evolui para um estado final fácil de determinar. Nessa evolução haverá um último aumento de entropia.

Conhecidos os dados iniciais de pressão, volume e temperatura, a Termodinâmica permite-nos, como vimos, conhecer todos os possíveis estados finais de evolução de um sistema nas condições referidas (sem atrito entre sólidos e sem transmissão do calor). O que não nos permite é conhecer, no caso de cada dispositivo particular, o estado final para que efectivamente evolui. Para o saber é necessário resolver para esse sistema particular o dificílimo problema de mecânica dos fluidos a que nos referimos.

Os laboratórios e centros de Mecânica dos fluidos têm suficientes problemas difíceis e com interesse para não poderem permitir dispender o seu tempo com problemas como os referidos, no fundo, simples problemas particulares difíceis (dificílimos), mas sem visível interesse científico, ou prático. Não é, pois, de esperar que as suas soluções venham a aparecer nos livros de Termodinâmica, ou em artigos de revista.

Convém não ignorar e referir estes problemas, mas um Departamento de Física que perca demasiado tempo com eles estará a virar as costas dos seus alunos para as grandes reflexões e desenvolvimentos da Física moderna e para as questões de verdadeira actualidade. (Apesar disso, ainda talvez me permita enviar para a Técnica um artigo sobre a extensão para o caso da Relatividade de algumas questões termodinâmicas relacionadas com coisas tão simples como massa, trabalho e calor).

Sobre o Autor

António Brotas é Professor Catedrático do Departamento de Física do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

Temos Soluções Inovadoras Utilizamos Tecnologias de Ponta

Damos Luz às suas Ambições Profissionais

Cobrimos todas as áreas da Engenharia.
Utilizamos tecnologia de ponta em todas as especialidades.
Desenvolvemos projectos de investigação.
Integramos o progresso.
Distinguimos a competência.

Bozell

EDP - Electricidade de Portugal, S.A.

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

José J. Delgado Domingos
Secção de Termodinâmica Aplicada, Dep. Engª Mecânica, IST, UTL

A TERMODINÂMICA DE *RODRIGO DE ABREU* ...

Resumo
Apresenta-se uma crítica ao artigo de Rodrigo de Abreu "The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities Work and Heat" publicado na Técnica nº 3, 1990, e assinalam-se as incoerências teóricas, semânticas e conceptuais que permeiam os trabalhos que vem publicando como uma "Visão Inovadora da Termodinâmica".

Abstract
The paper "The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities Work and Heat" of Rodrigo de Abreu, published in Técnica nº4, 1990, is critised and shown to be a set of theoretical, semantic and conceptual contradictions which are also repeatedly found in his pretended "Innovative View of Thermodynamics".

1 A Técnica e o Instituto Superior Técnico

A frequência com que a *Técnica* vem publicando artigos integrados na "visão inovadora da Termodinâmica" do Prof. Aux. *Rodrigo de Abreu* merece um comentário, que simultaneamente justifique esta nota e o seu título. Por um lado, a Técnica continua sendo o único veículo conhecido para a divulgação alargada dos trabalhos daquele autor. Por outro, os trabalhos científicos publicados na Técnica vêm sofrendo uma preocupante desvalorização nas apreciações curriculares dos docentes e investigadores do próprio IST por se ter descurado um sistema de "referees", credível e consistente, que garanta, pelo menos, a ausência de erros graves e absurdos evidentes.

Um artigo científico não é um artigo de opinião, pelo menos nas ciências físicas, em que a validação final é aferida pela conformidade das conclusões aos fenómenos observáveis e mensuráveis que a teoria é suposta prever e calcular. Nesta perspectiva, o Prof. Aux. *Rodrigo de Abreu* vem publicando matéria opinativa sobre termodinâmica a que faltam o rigor e coerência próprios de uma disciplina científica como a TERMODINÂMICA é. Assiste-lhe, naturalmente, todo o direito de o fazer mas não o de desvirtuar o trabalho de quantos o antecederam atribuindo-lhes o que não disseram ou fizeram, ou introduzindo distorções semânticas que adulteram completamente o conteúdo científico dos seus trabalhos ou das inferências a que conduzem.

2 A visão "inovadora" de *Rodrigo de Abreu*

Para quem pretende, como *Rodrigo de Abreu*, revolucionar a Termodinâmica com a visão inovadora e reinterpretativa que propõe, é conspícua a forma como ataca a formulação original do primeiro princípio ($dU=dW+dQ$) e se apropria do seu conteúdo ou contribuição fundamental: **o princípio da conservação da energia**! Por outro lado, é surpreendente a ligeireza com que cita e critica *Max Born* ou *Caratheòdory*, ou como de facto ignora *Gibbs*, *Tisza*, *Gugenheim* e tantos outros, bem como todos os desenvolvimentos que originaram a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis e foram consagrados no Prémio Nobel a *Prigogine*. E é tanto mais surpreendente quanto o "princípio" da "Energia-Entropia" que *Rodrigo de Abreu* pretende transformar na pedra angular da sua inovadora termodinâmica apenas traduz, sem consistência nem rigor, o que alguns outros já tinham feito muito antes, sem clamor e aparato, *mesmo na sua própria Escola.*

Existe, sem dúvida, um contributo assinalável de *Rodrigo de Abreu* ao pôr em evidência os erros e absurdos em que podem cair os cultores de algumas termodinâmicas, dado o alarido de que os rodeia, a forma convicta e veemente como neles cai, e o modo elaborado como por vezes o faz.

Demonstrar em pormenor o que anteriormente se afirma não cabe nesta nota porque a análise teria de recuar até à sua tese [1], que o autor cita com frequência e onde se encontram dislates que são a génese de posteriores refinamentos. Sem prejuízo de o vir a fazer se as circunstâncias e o interesse dos leitores da Técnica o justificarem, assinalem-se genericamente e desde já, alguns:

Original submetido para publicação em 19 de Dezembro de 1991

- a falha em identificar onde se encontra a fronteira que identifica o sistema onde existe conservação de energia;
- a confusão de processos quase estáticos com processos reversíveis e de irreversibilidades internas com irreversibilidades externas ao sistema em estudo;
- a incapacidade de constatar que uma transferência de energia provocada por diferenças de temperatura é sempre irreversível, por mais "quase-estático" que o processo seja;
- a confusão entre "paredes" (êmbolos, membranas...) rígidas e adiabáticas com "paredes" flexíveis, diatérmicas, sem massa,...
- a falha em identificar as variáveis termodinâmicas que só têm sentido macroscópico e em situações de equilíbrio com variáveis bem definidas quer se trate de situações de equilíbrio como de não equilíbrio.

Estas confusões são frequentes e resultaram da inevitável falta de rigor conceptual e terminológico que sempre existiu quando em Física nasce um novo domínio científico. Se tais confusões continuam a existir nalguns textos e nalgumas escolas, isso apenas se deve ao modo acrítico como alguns autores se foram copiando uns aos outros e como se habituaram a transformar em actos de fé tudo que não perceberam ou assimilaram.

Com o nascimento das interpretações microscópicas e estatísticas, a situação apenas se agravou porque a confusão foi transferida para os escaninhos de um complexo aparato físico-matemático de que a maioria apenas reproduz, como indiscutíveis conclusões, o que em muitos casos não passou de meras hipóteses simplificativas de trabalho.

3 "The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities 'Work' and 'Heat'"

A causa próxima e imediata desta nota deve-se não só ao artigo "The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities 'Work' and 'Heat' " [2], mas sobretudo à resposta que o seu autor dá aos comentários do Prof. J. *Dias de Deus* [3], na Técnica distribuída em Dezembro com data de Agosto de 1991. Foi esta resposta que me dispensou da análise mais extensa que tencionava divulgar abrangendo todos os trabalhos que conheço do mesmo autor sobre este assunto e vêm criando delicados problemas deontológicos aos professores que, como eu, têm a responsabilidade de disciplinas de Termodinâmica a um nível mais avançado.

No referido artigo, e como está bem patente na figura 1 que o acompanha, trata-se de um êmbolo móvel e **adiabático** que separa dois gases a temperaturas diferentes formando um sistema termodinâmico que no seu conjunto é isolado energeticamente.

Inicialmente, as pressões são iguais de um e outro lado do êmbolo.

De acordo com a "demonstração" de *Rodrigo de Abreu*, embora as pressões iniciais sejam iguais em ambos os lados do êmbolo (que é "adiabatic" ou ainda "made of a material for which the thermal conductivity is zero" de acordo com as suas palavras), este deslocar-se-á se não estiver bloqueado.

Esta conclusão é absurda e desafia o mais elementar senso comum...

O Prof. J. *Dias de Deus* apresentou um argumento muito simples e correcto, mostrando o erro da conclusão, no contexto que parecia ser o do artigo. A resposta do autor vem mostrar que, para si, o contexto era outro.

Esta refutação do autor, que apenas agrava a natureza dos erros base já cometidos, é profundamente reveladora da natureza dos seus outros trabalhos e das confusões em que de há muito se enredou.

Sublinhámos anteriormente que o autor afirmou e reafirmou que o êmbolo era adiabático. Todavia, como a resposta ao Prof. *Dias de Deus* acentua, e do artigo já constava, todo o raciocínio e argumentação do autor contém o pressuposto implícito de que o êmbolo não é adiabático, razão porque no curso do processo as temperaturas e as pressões variam. Na situação final de equilíbrio, as pressões voltam a ser iguais embora com um valor diferente do inicial porque as temperaturas que eram diferentes passaram a ser iguais.

Em resumo, **o autor formula um problema mas na verdade postula a solução de outro**. O que é mais grave, é que aplica as conclusões do problema que resolve, e é banal, ao problema que formulou, e o não é. Daqui resulta que todas as deduções que o autor pretende fazer são em si mesmo incoerentes e absurdas porque o autor aplica erradamente a teoria e os conceitos que pretende demonstrar estarem errados.

Efectivamente, se o autor pretende demonstrar a "non-separability of the quantities 'work' and 'heat' " (como figura no título do artigo) e se para si não há separabilidade das quantidades calor e trabalho, que sentido tem o vocábulo "adiabático" que define como sendo expresso por $dQ=0$?.

Na perspectiva do autor, se $dQ=0$ (em que dQ é o termo que figura em $dU=dW+dQ$) cai-se nos vários absurdos que tão peremptoriamente afirma existirem. Para isso, toma para axioma o modelo do gás perfeito monoatómico e a equação de estado $pv=(2/3)U$ e baseia todo o seu raciocínio (como se torna bem patente na adenda da resposta ao Prof. *Dias de Deus*) na presunção de que a mesma é sempre válida, o que é falso! Efectivamente, sendo o fluxo de energia através do êmbolo (que deixou de ser adiabático...!) provocado por uma diferença de temperaturas, o processo é sempre globalmente irreversível (por mais lento ou quase-estático que o deseje fazer). E se o "quase-estático" que postula para que o p em $pv=(2/3)U$ faça sentido de cada um dos lados do êmbolo, a equação da adiabática que seguidamente aplica carece inteiramente de sentido porque viola os pressupostos básicos que serviram para a sua dedução.

Será talvez de relembrar que $dQ=TdS$ é sempre válido desde que T e S (respectivamente a temperatura absoluta e a entropia) se refiram ao mesmo sistema, (cuja temperatura, 'obviamente', é sempre uniforme). Todavia, $TdS>0$ não significa que tenha havido um fluxo de calor: basta que tenha havido uma irreversibilidade de 1ª espécie (irreversibilidade não devida a um fluxo de energia provocado por diferenças de temperatura). Só as irreversibilidades de 1ª espécie podem ser minimizadas (e no limite suprimidas) em processos quase-estáticos.

A distinção, pedagógica, entre irreversibilidades de 1ª e 2ª espécie teria evitado algumas das confusões e "descobertas" de *Rodrigo de Abreu*.

4 Porque se cria uma diferença de pressões se o êmbolo não for adiabático

Se o êmbolo não for adiabático, é óbvio que existirá um fluxo de calor do gás a temperatura mais elevada para o gás que se encontra a temperatura mais baixa. No gás que aquece a temperatura aumenta e a pressão sobe, sucedendo o inverso no gás que arrefece. A diferença de pressões que assim nasce provoca o movimento *Macroscópico*

do êmbolo. Na posição final de equilíbrio, as temperaturas e pressões serão iguais, como toda a gente sabe.

Desejaria sublinhar que utilizei o termo *fluxo de calor* que obviamente reduz a energia interna do sistema onde se origina e aumenta a energia interna do sistema onde desemboca. Acrescente-se que **a diferença entre o êmbolo ser ou não ser adiabático**, pelo menos na terminologia consagrada, **reside precisamente entre tal fluxo ser ou não ser possível nas condições da experiência**.

Na sua resposta às observações do Prof. *Dias de Deus* o autor afirma: "limitei-me a usar o modelo da parede móvel nas condições e de acordo com a análise de *Feynman*".

Esta afirmação é falsa e vem ilustrar alguns dos comentários anteriormente feitos, porque se *Feynman* pode ser invocado é exactamente para demonstrar que *Rodrigo de Abreu* está errado, porque não leu ou não assimilou os autores que cita em abono das suas teses, nomeadamente *Feynman*.

No caso vertente, o que *Feynman* explica no modo que lhe é habitual em textos deste tipo, é a diferença fundamental que existe entre os casos de **o êmbolo ser ou não ser adiabático**.

No caso de o êmbolo ser adiabático, eis o que *Feynman* [4] afirma (p. 39-3 da referência citada pelo autor) :

"in the first place, we shall suppose that the piston is a perfect 'reflector' for the atoms. If it is not, the whole theory is wrong and the piston will start to heat up and things will change".

Por outro lado, logo no início do [4] capítulo 39-4 (p. 39-6) intitulado "Temperature and Kinetic Energy" e do qual *Rodrigo de Abreu* extrai duas extensas citações, *Feynman* põe a questão central :

"If we try to do the experiment not adiabatically but at what we call constant temperature, what are we doing?"

Como facilmente se verifica, o que *Rodrigo de Abreu* fez foi tresler para o caso do êmbolo adiabático a interpretação microscópica que *Feynman* apresenta para o caso em que o êmbolo não é adiabático. É claramente um disparate, que nenhuma fuga pelos "ear drums", os movimentos brownianos, os sistemas dinâmicos, os fractais..., pode escamotear.

5 Conclusão

5.1

Tal como vem sendo promovida, a "visão inovadora da termodinâmica" de *Rodrigo de Abreu* reduz-se a uma confusão semântica, incoerente e pretenciosa, onde qualquer análise ou discussão mais aprofundada corre o risco imediato de um diálogo de surdos porque R.A. utiliza os mesmos símbolos e vocábulos para conteúdos e conceitos que ninguém mais usa e se tornam ininteligíveis pela utilização inconsistente que deles faz o próprio autor.

Pode naturalmente argumentar-se que *Rodrigo de Abreu* é livre para utilizar os mesmos vocábulos no sentido oposto ou para conteúdos flutuantes difíceis de acompanhar por gente comum.

Está no seu direito.

Foi no reconhecimento desse direito que dei o título a esta nota porque tal termodinâmica será a sua e não aquela em que todos os autores conhecidos se reconhecem, apesar das suas diferenças.

5.2

As ratoeiras em que *Rodrigo de Abreu* tão estrondosamente vem caindo não são de hoje. Pessoalmente, aprecio o seu esforço. Só lastimo que a ausência inicial de orientadores competentes nesta área e depois de interlocutores capazes, o tenham conduzido à visão olímpica, arrogante e messiânica que os seus publicitados estudos termodinâmicos insistem em transmitir.

Espero que na leitura de clássicos, nomeadamente de *W. Thompson* antes de ser Lord *Kelvin*, *Rodrigo de Abreu* encontre lenitivo, e que os eventuais leitores desta nota não emitam juízos definitivos sobre quem quer que honestamente se esforce pelo avanço da Ciência e a sua difusão no respeito devido a quem os antecedeu.

Referências

[1] Abreu, R. *Tese*.

[2] Abreu, R. (1991). The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities 'Work' and 'Heat', *Técnica*, número único de 1990.

[3] Deus, J. Dias de (1991). *Técnica*, Agosto.

[4] Feynman, R., Leighton, R., and Sands, M. (1971). The Feynman Lectures on Physics, Addison-Wesley, I.

Sobre o Autor

José J. Delgado Domingos é Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica, Secção de Termodinâmica Aplicada, do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

Estamos a crescer com Lisboa

METROPOLITANO DE LISBOA

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Rodrigo de Abreu
Centro de Electrodinâmica, IST, UTL

SOBRE A "TERMODINÂMICA DE RODRIGO DE ABREU..." DE JOSÉ J. DELGADO DOMINGOS

Resumo
Neste artigo o autor responde às objecções postas por J. J. Delgado Domingos à sua formulação de Termodinâmica - "A Termodinâmica de Rodrigo de Abreu...".

Abstract
In this article the author answers the objections raised by J. J. Delgado Domingos to his formulation of Thermodynamics - "Rodrigo de Abreu's Formulation of Thermodynamics...".

1 Sobre "A Técnica e o Instituto Superior Técnico".

Um dos aspectos positivos de a Técnica não ter submetido os meus artigos a um "*sistema credível*" de "referees" é eles terem sido publicados. Deste modo pude divulgar parte do meu trabalho.

O sistema de referees, como é bem sabido, funciona tanto melhor quanto menos os artigos puserem em causa a estrutura teórica estabelecida e na qual os referees são especialistas - "*Science is the belief in the ignorance of experts*" [1-4]. Torna-se evidente que se Delgado Domingos tivesse sido "referee" do artigo por ele citado (ponto 3), o que provavelmente estaria de acordo com a sua noção de "*sistema credível de referees*", este não teria sido publicado. No entanto este artigo foi feito a partir duma extensa correcção e de sugestões de um "referee" que explicitamente declarou:

"The author has a valid and worthwhile point to make - namely that, in general, one must be careful in identifying work and heat".

Portanto os "referees" não têm que necessariamente ter a opinião de Delgado Domingos sobre o referido artigo ao contrário do que este pretende fazer crer ao escrever " sistema credível de referees".

A Ciência vai sendo alterada, na medida do possível, e a Termodinâmica que contém em si própria esta ideia de transformação, também evolui. Não é matéria morta, fria, acabada.

A acusação de que "*não tenho o direito de desvirtuar o trabalho de quantos me antecederam atribuindo-lhes o que não disseram e fizeram, ou introduzindo distorções semânticas que adulteram completamente o conteúdo científico dos seus trabalhos ou das inferências a que conduzem*" deveria ter sido imediatamente acompanhada de exemplos concretos para que eu ficasse impedido de lha devolver e me pudesse defender. Na minha opinião, na de Feynman e de Callendar, o trabalho de Carnot foi desvirtuado pela generalidade dos "Termodinâmicos". Deste modo é grave a acusação proferida, particularmente tendo eu escrito o artigo "A new perspective in thermodynamics - the energy-entropy principle", publicado na mesma Técnica onde se encontra a carta de Dias de Deus, onde comparo as minhas proposições com as de Enrico Fermi. Não desvirtuei as afirmações de Fermi. Até me inspirei nas suas inconsistências, o que se revelou profícuo.

2 Sobre "A visão "inovadora" de Rodrigo de Abreu".

Eu não afirmo que o Primeiro Princípio é equivalente ao Princípio de Conservação de Energia, como Delgado Domingos sugere e provavelmente admite como verdade. Em parte o sentido da minha afirmação está expresso nas Técnicas nº2 e nº3 de 1991. Por se atribuir às entidades dW e dQ que aparecem no P.P. significado energético, têm-se cometido toda a espécie de "dislates". O exemplo bem conhecido das transformações relativistas da Termodinâmica é paradigmático. Outro, também já bem conhecido, é o

Original submetido para publicação em 15 de Janeiro de 1992

das paredes moveis, adiabáticas [5]. Tese semelhante foi publicada por *Barrow*[6, 7]. Este problema da atribuição de significado energético a dW e a dQ também foi analisado para sistemas de massa variável [8]. Durante 1 ano realizei seminários onde publicamente apresentei esta minha tese e me expus à crítica.

Em síntese a ideia é a seguinte:

A expressão $dE=dW+dQ$ origina erros diversos porque as entidades dW e dQ são definidas de forma circular. Uma das possíveis situações é a de introduzir em dW uma "gorça" [9] e tirar do 1º P. um "galor" [10]. Outra possível é a que designo por erro paradigmático [11, 12]. Mas há mais (ver, por exemplo, a adenda da carta resposta a Dias de Deus [13]).

Quanto aos "dislates":

1. Na abordagem "Termodinâmica de Rodrigo de Abreu. . ."é essencial distinguir-se **SISTEMA** de subsistema [12,14]. É a visão sistémica que modernamente se tem vindo a impor em todos os domínios científicos [15]. Por isso, no diagrama de blocos do meu artigo [12], é o bloco central.
2. Não é verdade que eu confunda processos reversíveis com quase-estáticos [11-13].
3. Não é verdade que eu seja incapaz de constatar que uma transferência de energia provocada por diferenças de temperatura seja irreversível mesmo que o processo seja quase-estático [13]. Claro que se pode conceber um processo reversível entre duas temperaturas diferentes, mas Delgado Domingos tem o pressuposto de um processo irreversível ("é sempre irreversível") - o exemplo da parede móvel de Feynman no modelo conceptual referido, é excelente, pois evidencia que um processo extremamente lento, motivado pela diferença de temperaturas, é irreversível. Este processo é mais subtil que o subjacente a uma parede com graus de liberdade internos(que deixa passar energia mesmo que bloqueada), dado que o grau de liberdade de translação também satisfaz ao teorema de equipartição da energia cinética, como é bem sabido. O espelho de um galvanómetro revelaria uma energia cinética média correspondente à temperatura ambiente mesmo que o espelho não tivesse estrutura interna.
4. A parede do modelo referido tem massa e se bloqueada não deixa passar energia. Não confundi nada! Feynman também não!
5. Não concretizou a falha que me atribui e por isso não posso responder. No entanto, sobre esta matéria, expus o meu pensamento nos seminários que realizei.

É um facto que também nas formulações "microscópica e estatística" existe uma constante busca de consistência e de rigor. Basta ver as críticas de Schrödinger à formulação estatística do início do século etc., etc

3 Sobre "The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities 'Work' and 'Heat' ".

Parece-me pouco deontológico que, tendo eu feito uma tese de doutoramento na nossa Escola e sendo docente há vinte anos do Departamento de Física, quem eventualmente tenha sentido problemas deontológicos não me tenha chamado para que estes problemas pudessem ser esclarecidos. Até porque, como já referi, realizei recentemente vários seminários e tenho contactado com docentes de outros departamentos e de outras escolas.

E dado que Delgado Domingos se referiu a "delicados problemas deontológicos" :

Rodrigo de Abreu

Em 1983 abordei com Dias de Deus a resolução de um problema de Termodinâmica, que parcialmente aparece na adenda à minha resposta, publicada na Técnica. Afirmei-lhe que a solução baseada nas equações $pV^{\gamma}=c^{te}$. estava errada porque estas equações implicam que a transformação seja isentrópica, o que não é, evidentemente, o caso. Mas se se pensar que a equação $dU=-pdV+dQ$ é o princípio da conservação da energia e se se pensar que $dQ=0$ (a parede é dita "adiabática") e que a pressão é a pressão de equilíbrio (porque a transformação é suposta quase-estática, mais uma tautologia...), obtêm-se as referidas relações. Mais tarde voltei a chamar-lhe a atenção para o facto de que existe uma controvérsia sobre esta matéria e sobre a qual tinha chegado a algumas conclusões. Parte dessas conclusões foram publicadas na Técnica de 1990. Recebi a cópia da carta de Dias de Deus enviada ao Director Científico da revista Técnica, em papel do Conselho Científico, em Julho de 1991, após ter realizado, durante um ano sabático, seminários sobre toda esta matéria. Nesta carta afirma-se que "tendo vários colegas chamado a minha atenção para uma incorrecção" . Não seria deontológico que antes de ter sido enviada a carta tivesse havido um contacto prévio onde pudesse haver um esclarecimento sobre as afirmações eventualmente incorrectas ?

E como não há incorrecção nenhuma no referido artigo é estranho que Delgado Domingos continue a não perceber o que se afirma, como se pode facilmente verificar quando clama:

"Esta conclusão é absurda e desafia o mais elementar senso comum..."

Qual "senso comum "? O comum a Feynman e a Einstein? (referências 7 e 8 do referido artigo). Afirmar-se apenas a existência do "senso comum" pode não ser um bom argumento científico.

Não é verdade que a minha resposta mostre que o contexto é outro. O contexto é exactamente aquele que Delgado Domingos entendeu e que confunde, dado a solução de Feynman não ser a sua.

O que confunde o "senso comum" é o pensar-se nas pressões iguais como forças contínuas e instantaneamente iguais. Se assim fosse, o êmbolo não se movia em qualquer intervalo de tempo por mais pequeno que fosse. Mas a pressão é um valor médio associado a um processo discreto. Neste contexto o "senso comum" é logo outro e coincide com o de Feynman!

Não acredito que a expressão "senso comum" tivesse sido usada no sentido comum, no sentido de que as pessoas "comuns" não têm a noção elaborada de valor médio, quando claramente no artigo criticado, é a esta noção que se apela, ao referenciar-se Feynman. O êmbolo não tem que ter graus de liberdade internos para que se possa mover! Basta que tenha o grau de liberdade de translação. É neste sentido que se designa o êmbolo de adiabático, dado que, se bloqueado, não deixa passar energia entre os subsistemas 1 e 2. Poder-se-ia pensar que sendo a transformação muito lenta a expressão $dU=dW+dQ=-pdV+dQ$ era aplicável com $dQ=0$. Mostra-se que tal não é verdade porque o que de facto se verifica é que $dU=-pdV+TdS$ para cada um dos subsistemas. É que se se afirmar que $dQ=TdS$, e se a esta entidade se atribuir a designação de calor, ter-se-ia que dizer que, neste sentido, a parede não é "adiabática". Mas é no sentido anteriormente definido que se diz que a parede é adiabática. Os códigos semânticos não podem ser arbitrários dado que têm que ser consistentes [12]. O que Delgado Domingos afirma, e que estaria certo se a pressão não fosse um valor médio, é que a parede não se move... De facto o objectivo do artigo é mostrar que o "senso comum" falha, e a argumentação apresentada, é prova cabal de que assim é. O raciocínio de Feynman aplica-se a uma parede sem estrutura interna, impondo conservação de energia e de momento.

O objectivo da adenda é mostrar que, nas condições indicadas, não se pode usar a equação $dU=-pdV+dQ$ com $dQ=0$. Poder-se-ia pensar que numa situação dinâmica, "rápida", se poderia obter a solução, impondo $dQ=0$, (porque não haveria tempo para passar "calor" através da parede); esta solução está errada. Pode-se ter um regime dinâmico e verificar-se, aproximadamente, a equação $pV^{\gamma}=c^{te}$. num troço da trajectória, se os pontos estiverem próximos, isto é, se a produção de entropia for desprezável. Embora a pressão sobre o êmbolo seja diferente (dado o efeito Dopler) da pressão de equilíbrio que existiria para aquele volume e aquela entropia, o efeito ainda é desprezável [11, 12]. A posição de equilíbrio nas condições da adenda, é, como é bem sabido, indeterminada para a situação intermédia em que as pressões atingem valores iguais, evoluindo depois lentamente para temperaturas e pressões iguais, situação final de equilíbrio [16].

Dias de Deus, ao contrário do que Delgado Domingos afirma, não apresentou um argumento simples e correcto. Apenas afirmou, que se as pressões são iguais, a parede não se move, quando o que tinha que mostrar era que a argumentação de Feynman estava errada. Não o fez, nem o poderia fazer porque esta está correcta.

Na situação da parede móvel adiabática, com pressões iniciais iguais $dQ=TdS=0$. Mas *Curzon e Leff*[5] citando Prigonine, afirmam que nas condições indicadas $dQ\neq TdS$ dado que $dS>dQ/T$. Existe uma controvérsia na literatura sobre esta matéria [16]. Encontram-se vários dQ. Quando Delgado Domingos diz que $dQ=TdS$ é sempre válido, está a fazer uma afirmação que precisa de ser inserida num contexto [11, 12, 16]. O meu objectivo é fazer uma síntese dos vários pontos de vista e não fechar-me numa defesa intransigente de uma das perspectivas.

4 Sobre "Porque se teria uma diferença de pressões se o êmbolo não for adiabático".

Toda a análise deste ponto, parte do pressuposto que eu **tresli** Feynman, como ironicamente afirma Delgado Domingos. Não tresli. Permita-se-me que responda à ironia com ironia, dado que Delgado Domingos atribui a Feynman o que com elevada probabilidade, Feynman não atribuiria a si próprio.

Admitamos que o artigo publicado na Técnica foi completamente revisto por Feynman a quem uma revista (perfeitamente conhecida) teria enviado o artigo, dado este se basear no seu modelo, indicado com a referência 7; que Feynman inseriu inclusivamente parte do texto publicado na Técnica. Se assim fosse, ao afirmar-se que eu tresli Feynman afirmava-se que Feynman se tresleu a si próprio. Seria curioso! "Surely you're joking...".

5 Sobre a "conclusão".

5.1. Não é verdade que não exista uma confusão semântica na Termodinâmica. Ver acerca desta matéria os meus artigos anteriormente citados e as referências bibliográficas nele contidas. O que pretendo, entre outros objectivos, é introduzir rigor na terminologia e simbologia .

5.2. Agradeço publicamente aos meus orientadores toda a atenção que me têm dispensado e a liberdade que me proporcionaram de pensar livremente. Delgado Domingos sugere que eu leia W. Thomson. Li e gostei. Mas não fiquei na atitude estéril "*do respeito devido a quem nos antecedeu*". Sugiro-lhe, também, que leia *Callendar*[17] e cuidadosamente, Feynman, (para que não afirme que eu tresli), particularmente "What is Science ".

Referências

[1] Feynman, R. (1974). Reprints from *The Physics Teacher*, **327**, trad. *Uma tarde com o Sr. Feynman*, **34**, Gradiva (1991).

[2] Formosinho, S. (1988). *Nos bastidores da Ciência, Resistências dos Cientistas à inovação científica*, Gradiva.

[3] Lovelock, J. (1987). *Gaia*, Edições 70, 9.

[4] Raup, D. (1986). *O caso Némesis*, Pub. Europa-América.

[5] Curzon, A. and Leff, H. (1978). *Am. J. Phys.*, **43**, 385.

[6] Barrow, G. J. (1988). *J. Chem. Edu.*, **65**, 122.

[7] Barrow, G. J. (1988). *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York.

[8] Copeland, J. (1982). *Am. J. Phys.*, **50**, 7.

[9] Feynman, R., Leighton, R., and Sands, M. (1971). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, **I**, 44-2.

[10] Abreu, R. (1992). *Resumos da 8ª Conf. Nac. de Física*, Vila Real, p. 610.

[11] Abreu, R. (1991). *Técnica*, 2.

[12] Abreu, R. (1991). *Técnica*, 3.

[14] Abreu, R. (1986). *Técnica*, 1.

[15] Tadeu, (1991). *Técnica*, 3.

[13] Abreu, R. (1991). *Técnica*, número único de 1990.

[16] Abreu, R. (1994) The difficulty of attributing a physical significance to quantities "work" and "heat". Resolution of an entropy maximization controversy, *Técnica*, neste número.

[17] Callendar, J. (1911). *Proc. Phys. Soc.*, **23**, 153.

Sobre o Autor

Rodrigo de Abreu é Investigador do Centro de Electrodinâmica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

mediateca
da Caixa Geral de Depósitos

A Caixa Geral de Depósitos abriu ao público, no seu Edifício-Sede, na Av João XXI, uma biblioteca informatizada e multimedia - **Mediateca** - que engloba uma vasta gama de serviços de informação.

Serviços disponíveis

- Biblioteca da Caixa Geral de Depósitos
- Bases de dados externas, nacionais e internacionais, em Linha ou CD-ROM
- Centro de Informação Europeia - CIE, em colaboração com a Comissão das Comunidades Europeias
- Didateca com *software* didáctico
- Espaço de consulta para cegos e amblíopes *
- Espaço com Informação Ecológica
- Espaço com Informação REUTER

** A Mediateca está dotada de equipamentos que convertem em "Braille" a informação disponível.*

Horário

2ª a 6ª Feira 12,30 - 17,30 H
5ª Feira 12,30 - 19,30 H

Mediateca

Edifício-Sede da CGD
Portaria da Rua do Arco do Cego
Telefone 790 50 38 • *Fax* 790 52 86

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS

CAIXA GERAL DE DEPÓSITOS

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Heitor L. G. Pina
Dep., Eng. Mecânica, IST, UTL

A TERMODINÂMICA CLÁSSICA COMO CIÊNCIA RACIONAL - I

Parler peu de ce qu'on sait et point du tout de ce qu'on ne sait pas.

Sadi Carnot (1796-1832)

"Notes sur les Mathématiques, la Physique et autres Sujets", Sadi Carnot, Biographie et Manuscript, Gauthiers-Villars et Cie., 1927.

Resumo
O presente artigo tem como objectivo mostrar que a Termodinâmica Clássica pode ser rigorosamente formulada e deste modo evitar alguns dos "absurdos" e "paradoxos" de Abreu [1-3].

Abstract
The present article aims to show that Classical Thermodynamics can be rigorously established and some "absurds" and "paradoxes" of Abreu [1-3] and can thus be avoided.

1 Introdução

Em *Abreu*[1], é afirmado que, em certas circunstâncias, "é impossível separar a transmissão de energia em trabalho e calor". Para demonstrar tal facto, este autor serve-se de um dispositivo constituído por um cilindro de paredes rígidas e termicamente isolantes equipado no interior com um êmbolo *E* também rígido e termicamente isolante que separa dois compartimentos *A* e *B* contendo massas de um gás perfeito. Inicialmente o êmbolo está fixo e os gases estão à mesma pressão mas a temperaturas diferentes. O êmbolo é solto e pretende-se saber o que acontece, nomeadamente determinar se o êmbolo se move e se o processo assim desencadeado faz tender as temperaturas dos dois gases para um valor comum ou não. O autor conclui pela afirmativa e em apoio à sua conclusão invoca a Termodinâmica Clássica e a Mecânica Estatística.

A incorrecção desta conclusão deve-se a algumas falhas óbvias de rigor na análise de *Abreu*[1], pelo que entendi na altura não comentar este trabalho na esperança que entretanto o seu autor viesse ele próprio a reconhecer e a corrigir os erros em que incorreu. Contudo, em resposta a uma observação simples e clara de *Dias de Deus*[9] relativa aos argumentos da Mecânica Estatística invocados por *Abreu*[1] em suporte das suas conclusões, *Abreu*[2] aumenta ainda mais a insustentabilidade da sua posição, recorrendo a citações pouco esclarecedoras e incluindo uma "Adenda" onde os seus erros reaparecem de forma agravada. Em *Abreu*[3] voltamos a encontrar matéria no âmbito da Termodinâmica de conteúdo muito controverso.

Foi esta reincidência e o receio que o silêncio pudesse ser interpretado como uma concordância tácita com tal "Termodinâmica" que me levam a intervir neste debate, animado de um espírito construtivo e propondo uma abordagem alternativa.

Tive entretanto oportunidade de ler os comentários desenvolvidos por *Delgado Domingos*[8], onde são expostos os vícios metodológicos que impregnam os referidos trabalhos, aliás não muito diferentes daqueles que *Truesdell*[12,13] vem denunciando com vigor. Abstenho-me pois de elaborar sobre este importante aspecto para além do estritamente essencial ao objectivo que me proponho.

O plano deste artigo é o seguinte. A Secção 2 introduz alguma terminologia cujo preciso significado é indispensável. As Secções 3, 4 e 5 apresentam a estrutura axiomática a partir da qual serão obtidos de forma rigorosa os resultados pretendidos. O conteúdo destas secções não difere de modo essencial do de *Truesdell*[14]. Na Secção 6 será demonstrado que, aceitando as hipóteses de *Abreu*[1] (e a exacta identificação destas exige um esforço não dispiciendo), o êmbolo não se move e a temperatura dos gases nos dois compartimentos não se iguala. A Secção 7 permitirá revelar que a formulação

Original submetido para publicação em 6 de Fevereiro de 1992

da "Segunda Lei" em *Abreu*[1,3], infelizmente ainda comum em muitos autores, não tem sentido rigoroso. Na exposição apenas serão usados resultados conhecidos e elementares da Termodinâmica Clássica.

2 Corpos fluidos ideais. Processos e estados

O objecto de estudo da Termodinâmica são os processos ou transformações sofridos pelos corpos. Contudo, a Termodinâmica Clássica não estuda todos os corpos, mas apenas aqueles constituídos por uma classe particular de materiais designados por *fluidos ideais* cuja definição rigorosa só pode ser feita no âmbito da Teoria dos Meios Contínuos. Diremos, no entanto, que são basicamente materiais fluidos cujo tensor das tensões é um tensor esférico e cujas relações constitutivas são do tipo equação de estado. Todavia, e em rigor, o conceito de fluido ideal tem que ser tomado como primitivo em Termodinâmica Clássica pelo que nenhuma definição formal será apresentada.

Vamos recordar algumas noções que convém que fiquem registadas nesta altura.

Definição 2.1 *Um corpo* B *é um conjunto de pontos materiais que se pode pôr em correspondência biunívoca com uma região (i.e., um conjunto não vazio, limitado, fechado e conexo) do espaço euclideano* E^3. *A esta região dá-se o nome de* configuração de referência.

A Termodinâmica Clássica utiliza como variáveis independentes fundamentais o volume específico v e a temperatura θ, sem prejuízo de *em certas circunstâncias* ser válido o recurso a outras variáveis. A temperatura θ que empregaremos é uma temperatura *empírica* pois, para demonstrar o que se pretende, nem sequer se torna necessário recorrer a uma temperatura *absoluta* (ver, no entanto, o comentário na sequência da Definição 4.2).

Os valores do volume específico v e da temperatura θ variam em geral de ponto para ponto de um corpo e em cada ponto variam ao longo do tempo. Se designarmos por X um ponto material genérico do corpo B e por t um instante de tempo qualquer, o volume específico v e a temperatura θ são campos, i.e.,

$$v = v(X,t), \quad \theta = \theta(X,t) \tag{2.1}$$

Após estas considerações estamos em posição de introduzir de forma rigorosa a noção de transformação ou processo sofrido por um corpo bem como a de estado de um corpo.

Definição 2.2 *Um processo* P *de um corpo* B *no intervalo de tempo* $\tau=[t_1, t_2]$, *denotado por* $P(B, \tau)$, *é um par de campos* $v(.,.)$ *e* $\theta(.,.)$, *tais que* $v=v(X,t)$ *e* $\theta=\theta(X,t)$ *dão o volume específico e a temperatura no ponto material* X *e no instante* t, *respectivamente. Estes campos supõem-se seccionalmente contínuos em B e contínuos e diferenciáveis em* τ.

Chamamos a atenção para as exigências de continuidade impostas aos campos $v(X, t)$ e $\theta(X, t)$ as quais são suficientes para o desenvolvimento subsequente.

Definição 2.3 *O estado* ε *de um corpo* B *no instante* t, *é o par de campos* $v(., t)$ *e* $\theta(.,t)$.

Definição 2.4 *Um processo* P *diz-se uniforme se os campos* $v(X,t)$ *e* $\theta(X, t)$ *assumirem o mesmo valor em todos os pontos materiais* X *do corpo, ou, o que é o mesmo, se todos os pontos materiais estiverem no mesmo estado. Este estado diz-se também uniforme.*

A Termodinâmica Clássica só contempla processos uniformes, pelo que, a partir deste momento, *todos os estados e processos são uniformes*, o volume específico v e a temperatura θ são considerados apenas como funções do tempo t. A derivada em ordem ao tempo t de v, por exemplo, será denotada por $\dot{v}$.

Em Termodinâmica Clássica a massa é uma constante do corpo pelo que nenhum processo pode alterar a massa de um corpo. Assim, sendo m uma constante, podemos usar o volume $V=mv$ como variável independente em vez do volume específico v. É o que faremos desde já, aderindo à tradição desta disciplina. A substituição de v por V nas definições apresentadas até aqui não levanta quaisquer dificuldades.

Definição 2.5 *Um processo diz-se isócoro se o volume* V *for constante e isotérmico se a temperatura* θ *for constante. Um processo em que o volume* V *e a temperatura* θ *permaneçam ambos constantes designa-se por processo constante. Um processo* $P = \{ v(t), \theta(t) \}$, $t \in \tau=[t_1, t_2]$ *diz-se cíclico se* $v(t_2) = v(t_1)$ *e* $\theta(t_2) = \theta(t_1)$. *(Ou, se preferirmos,* $\varepsilon(t_2) = \varepsilon(t_1)$*).*

3 Axioma I. Potência mecânica. Pressão

Nesta secção iniciamos a apresentação dos aspectos da estrutura axiomática da Termodinâmica Clássica que invocaremos neste artigo, começando por introduzir os conceitos de potência mecânica e de trabalho.

Axioma I. *A potência mecânica* W *fornecida a um corpo* B *é dada por*

$$W = -p\dot{V} \tag{3.1}$$

em que p *representa a pressão, a qual é determinada pela* relação constitutiva

$$p = p(V,\theta) \tag{3.2}$$

A função $p(v,\theta)$ *é de classe* C^1 *(i.e., contínua e de primeira derivada também contínua) e verifica a desigualdade*

$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0 \tag{3.3}$$

O trabalho fornecido a um corpo B *num processo* P *no intervalo* $\tau=[t_1, t_2]$, *denotado por* $\overline{W}$, é definido por

$$\overline{W}(P) = \int_\tau W dt \tag{3.4}$$

Há alguns aspectos deste axioma que justificam uma explicação detalhada. Em primeiro lugar, a expressão (3.1) da potência mecânica não deve contradizer a definição de potência aceite na Mecânica. Se o fizesse as consequências seriam desastrosas, como não é difícil de imaginar.

Como o corpo B só pode, face à Termodinâmica Clássica, estar em estados uniformes, as únicas forças aplicadas são as forças *superficiais* ou de *contacto* dadas pelo campo vectorial $-p\boldsymbol{n}$, em que $\boldsymbol{n}$ denota a normal unitária exterior num ponto genérico sobre a superfície de B. Tendo em conta a uniformidade do campo de pressões, é um exercício simples da Mecânica dos Meios Contínuos demonstrar que (3.1) é de facto a potência mecânica das forças aplicadas. Em conclusão, podemos dizer que a validade do Axioma I implica que só possam ser tratados pelo presente formalismo os casos de corpos em que as forças aplicadas conduzam a um campo uniforme de pressões. Situações vulgares, como as de corpos sujeitos a campos gravíticos, as de corpos su-

portando na sua superfície esforços com componente tangencial como sejam os sólidos ou os fluidos viscosos, estão excluídas. Estas restrições são importantes e convém retê-las sob pena de se extrapolar indevidamente a teoria que estamos apresentar.

Como não é difícil provar em Mecânica dos Meios Contínuos, a hipótese de uniformicidade do campo de pressões e a ausência de forças mássicas implica que a energia cinética do corpo é constante em todos os processos. Este facto, responsável pela intrigante ausência da energia cinética no formalismo da Termodinâmica Clássica, é por vezes tomado como sinónimo de que esta só contempla processos 'quase-estáticos', uma designação que origina alguma confusão pois noutras acepções este termo é tomado com significando que os processos são 'muito lentos'. Em *Abreu*[1,2,3] a expressão (3.1) é presumida válida nesta classe de processos a qual, no entanto, não aparece claramente definida. Neste artigo, a hipótese de os processos serem uniformes é suficiente.

As expressões (3.2) e (3.3) merecem também alguns comentários. A afirmação de que a expressão p é determinada, para cada fluido ideal, por uma função constitutiva $p(V,\theta)$, contrariamente ao que pode parecer à primeira vista, não é pacífica. Concretamente, o que se afirma é que o valor da pressão P num dado instante t depende apenas dos valores nesse mesmo instante do volume V e da temperatura θ, ou seja do estado ε. Por isso se diz que (3.2) é uma relação constitutiva do tipo *equação de estado*. Assim, todos os processos de um corpo fluido ideal que terminem num mesmo estado ε produzem o mesmo valor para a pressão. Em particular, a pressão é totalmente indiferente à celeridade com que os processos são descritos. Nomeadamente, o processo constante fornece exactamente o mesmo valor para a pressão que quaisquer outros processos, lentos ou rápidos, conquanto terminem no mesmo estado. Podemos traduzir este comportamento dizendo que a pressão no instante t é indiferente à *história* do processo, dependendo apenas do valor presente (i.e., no instante t considerado) do estado. Por sua vez, a desigualdade (3.3) força a que a pressão seja uma função decrescente com o volume, ou seja, um aumento de volume em processos isotérmicos produz sempre uma diminuição de pressão. Esta é uma afirmação que não encontra desmentido experimental em fluidos ideais pelo que se justifica a sua inclusão no Axioma I. Por outro lado, permite a inversão da função p em (3.2) relativamente à variável V.

Definição 3.1 *Um processo em que a pressão se mantém constante diz-se* isobárico.

Um processo que é isobárico para um fluido ideal pode não o ser para outro fluido ideal.

4 Axioma II. Potência calorífica. Calor latente e capacidade calorífica

O axioma seguinte introduz formalmente o conceito de potência calorífica transmitida a um corpo, a partir do qual se pode definir o calor trocado pelo corpo num processo.

Axioma II. *A potência calorífica* Q *transmitida a um corpo* B *é dada por*

$$Q = \Lambda_v \dot{V} + C_v \dot{\theta} \tag{4.1}$$

em que Λ_v *é o* calor latente relativo ao volume *e* C_v *a* capacidade calorífica a volume constante, *os quais são determinados pelas relações constitutivas*

$$\Lambda_v = \Lambda_v(V,\theta), \quad C_v = C_v(V,\theta) \tag{4.2}$$

As funções $\Lambda_v(V,\theta)$ *e* $C_v(V,\theta)$ *deverão satisfazer as seguintes condições:*
a) são ambas de classe C^1,
b) a capacidade calorífica C_v *é sempre positiva, i.e.,* $C_v > 0$.

O calor *fornecido a um corpo* B *num processo* P *no intervalo* $\tau=[t_1, t_2]$, *denotado por* Q, *é definido por*

$$\overline{Q}(P) = \int_\tau Q dt \tag{4.3}$$

A expressão (4.1) da potência calorífica é similar à da potência mecânica (nesta o coeficiente de $\dot{\theta}$ é nulo) e Λ_V e C_V, tal como p, são determinados por relações constitutivas do tipo equação de estado. A continuidade exigida para estas funções é a mesma que para a função $p(V,\theta)$ e a sua razão tornar-se-á clara ao longo do desenvolvimento matemático subsequente. Os comentários feitos atrás para o facto de a pressão ser dada por uma equação de estado são igualmente válidos para o calor latente relativo ao volume Λ_V e para a capacidade calorífica a volume constante C_V. A $c_V=C_V/m$ e $c_p=C_p/m$ dá-se o nome de *calores específicos* a volume constante e pressão constante, respectivamente.

Teorema 4.1 *A potência calorífica* Q *pode exprimir-se por*

$$Q = \Lambda_p \dot{p} + C_p \dot{\theta} \tag{4.4}$$

em que Λ_p é o calor latente relativo à pressão e C_p a capacidade calorífica a pressão constante. *Estes coeficientes satisfazem as igualdades*

$$\Lambda_p = \Lambda_v \Big/ \frac{\partial p}{\partial V}, \quad C_p - C_v = -\Lambda_v \frac{\partial p}{\partial \theta} \Big/ \frac{\partial p}{\partial V} \tag{4.5}$$

Demonstração *Derivando em ordem ao tempo a expressão (3.2) tem-se que*

$$\dot{p} = \frac{\partial p}{\partial V}\dot{V} + \frac{\partial p}{\partial \theta}\dot{\theta}, \; \dot{V} = \left(\dot{p} - \frac{\partial p}{\partial \theta}\dot{\theta}\right) \Big/ \frac{\partial p}{\partial V} \tag{4.6}$$

já que, em virtude de (3.3), o denominador $\partial p/\partial V$ *nunca se anula. Substituindo (4.6) em (4.1), o resultado é imediato.*

As expressões (4.1) e (4.4) constituem as *relações fundamentais da Calorimetria* e eram conhecidas dos pioneiros da Termodinâmica (consultar, por exemplo, os conhecidos textos *Bruhat*[5], Cap.V e *Partington*[10], Sec.II, §2 a §5, onde estas e outras relações do mesmo teor são utilizadas).

Definição 4.1 *Um processo é adiabático se a potência calorífica for nula, i.e., se* $Q(t)=0$ *para todos os instantes* $t \in \tau$.

Tal com acontece com os processos isobáricos, um processo que é adiabático para um fluido ideal pode não o ser para outro fluido ideal.

Decorre da definição acima e da expressão (4.1) que um processo adiabático satisfaz a equação

$$\Lambda_v \dot{V} + C_v \dot{\theta} = 0 \tag{4.7}$$

Por seu turno, as adiabáticas verificam a equação diferencial ordinária

$$\frac{d\theta}{dV} = -\frac{\Lambda_v}{C_v} \tag{4.8}$$

Teorema 4.2 *Por cada estado passa uma e uma só adiabática.*

Demonstração *Uma vez que as funções* $\Lambda_v(V,\theta)$ *e* $C_v(V,\theta)$ *são de classe* C^1 *e* C_v *nunca se anula, o segundo membro de (4.8) é uma função lipschitzeana. O conhecido teorema da existência e unicidade das soluções das equações diferenciais ordinárias (ver, por exemplo,* Birkhoff and Rota*[4]), assegura que por cada ponto* (V_0,θ_0) *passa uma e uma só solução de (4.8).*

Este teorema autoriza-nos a falar na adiabática que passa por um estado ε qualquer.

Vamos agora deduzir a equação das adiabáticas para uma certa classe de fluidos ideais, a dos *gases perfeitos com calores específicos constantes*, as únicas substâncias a que *Abreu*[1-3] recorre para aplicar concretamente a sua "Termodinâmica".

Definição 4.2 *Designa-se por* gás perfeito *um fluido ideal em que a pressão satisfaz a relação constitutiva*

$$p = mR\theta / V, \quad R > 0 \tag{4.9}$$

A R *dá-se o nome de* constante do gás perfeito.

Esta definição é compatível com os Axiomas I e II, nomeadamente com as prescrições (3.2) e (3.3). No entanto, a forma particular como a temperatura aparece no segundo membro de (4.9) pressupõe uma escala termométrica adequada a qual por vezes é conhecida como *temperatura de gás perfeito.*

Usando (4.9) para calcular as derivadas na expressão $(4.5)_2$, obtemos sem dificuldade

$$\Lambda_v = \frac{C_p - C_v}{mR} p = \frac{p}{J} \tag{4.10}$$

em que, uma vez que estamos a considerar C_p e C_v constantes, J designa a constante

$$J = \frac{mR}{C_p - C_v} \tag{4.11}$$

É um exercício elementar deduzir que a equação da adiabática que passa pelo estado ε_0 é dada por

$$\theta = \Phi(V) \equiv \theta_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-\gamma}, \quad \text{com} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \tag{4.12}$$

O valor de γ vai ser importante no desenvolvimento subsequente. Analogamente, a pressão neste processo vem dada por

$$p = \Psi(V) \equiv p_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\gamma} \tag{4.13}$$

5 Axioma III. A energia interna

Para *gases perfeitos com calores específicos constantes*, a "Primeira Lei" e a "Segunda Lei" são, como vamos ver, *teoremas*, e, como tais, não passíveis de "reinterpretação".

Introduzindo a relação (4.10) em (4.1) vem que

$$JQ = p\dot{V} + JC_v\dot{\theta} = -JW + C_v\dot{\theta} \tag{5.1}$$

Definindo a função *energia interna* por

$$U(V,\theta) = U_0 + JC_v\theta \tag{5.2}$$

em que U_0 é uma constante arbitrária, chegamos à equação

$$\dot{U} = W + JQ \tag{5.3}$$

Esta só não é a expressão da "Primeira Lei" na medida em que J pode ser uma constante construtiva, assumindo eventualmente valores diferentes para gases perfeitos diferentes.

O trabalho num processo adiabático P entre os estados ε_o e ε_1 pode ser calculado por intermédio da expressão

$$\overline{W}(P) = U\big(V_1, \phi(V_1)\big) - U\big(V_0, \phi(V_0)\big) \tag{5.4}$$

Aplicando (5.3) a processos cíclicos de gases perfeitos com calores específicos constantes, vem que

$$\int_C \dot{U}dt = \int_C Wdt + J\int_C Qdt = 0 \tag{5.5}$$

donde se extrai que, nestas condições,

$$-\overline{W}(C) = J\overline{Q}(C) \tag{5.6}$$

Vamos agora tomar como verdadeiro o enunciado de Clausius da "Primeira Lei" consubstanciado no seguinte axioma.

Axioma III. *Em todos os processos cíclicos* C *de corpos fluidos ideais é válida a relação*

$$-\overline{W}(C) = J\overline{Q}(C) \tag{5.7}$$

Se o trabalho é negativo, i.e, se o corpo produz *trabalho, o calor trocado é positivo, i.e, o corpo* recebe *calor, ou seja*

$$\overline{W}(C) < 0 \Rightarrow \overline{Q}(C) > 0 \tag{5.8}$$

A relação entre o calor e o trabalho é a mesma para todos os fluidos ideais.

O Axioma III obriga que a constante J em (5.7) seja positiva e portanto, atendendo à definição (4.11), a seguinte relação é verdadeira para gases perfeitos com calores específicos constantes

$$C_p - C_v = mR/J > 0, \text{ donde } \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1 \tag{5.9}$$

À constante J, que dá a quantidade de trabalho que é possível produzir com uma unidade de calor em processos cíclicos de fluidos ideais, costuma dar-se a designação de *equivalente mecânico do calor* e o seu valor depende das unidades que escolhermos para medir o trabalho e o calor. A afirmação final do Axioma torna a constante J numa constante universal, i.e., não constitutiva. Este facto permite assignar-lhe o valor 1 (como modernamente se faz mas nem sempre se fez) e assim simplificar a expressão (5.3), vindo

$$\dot{U} = W + Q \qquad (5.9)$$

que não é outra senão a expressão do *balanço de energia* para gases perfeitos com calores específicos constantes: a taxa de variação da energia interna é igual à soma das potências mecânicas e calorífica.

Chamamos a atenção para o facto de o Axioma III ser só por si suficiente para garantir a existência da função energia interna verificando (5.10) para todos os fluidos ideais. Para o caso dos gases perfeitos com calores específicos constantes, este axioma apenas promove J de uma constante constitutiva a uma constante universal positiva.

Procedendo de igual modo com (5.9), chega-se à conhecida fórmula

$$C_p - C_v = mR \qquad (5.10)$$

válida para gases perfeitos com calores específicos constantes.

O Axioma III permite provar a existência da função energia interna e de (5.10) para todos os fluidos ideais. A energia interna dada por (5.2) é compatível com esta.

6 O movimento do êmbolo

Nesta secção vamos provar que, se o êmbolo estiver em repouso no instante inicial $t=0$, assim permanecerá. Recorreremos a três demonstrações com graus de sofisticação e enfoques diferentes.

A primeira demonstração tem um carácter puramente mecânico na medida em que se apela à Termodinâmica apenas para garantir que num processo adiabático a pressão é uma função decrescente com o volume.

Teorema 6.1 *Se a pressão for uma função decrescente com o volume ao longo das adiabáticas de fluidos ideais e nas condições especificadas na Secção 1, as proposições:*

a) As pressões em cada compartimento mantém-se constantes e iguais entre si;

b) O êmbolo desloca-se;

são mutuamente incompatíveis.

Demonstração *Se as pressões nos dois compartimentos se mantêm constantes e iguais entre si, a resultante das forças aplicadas ao êmbolo é nula em todos os instantes. Como a velocidade inicial do êmbolo é nula, pela* lei da inércia *da Mecânica Clássica, assim continuará. Logo, se a) é verdadeira, b) é falsa.*

Suponhamos que o êmbolo se desloca. Então, se o volume V_A, *por exemplo, aumenta, o volume* V_B *diminui. Como os processos são adiabáticos, a pressão* p_A *tem que diminuir e a pressão* p_B *tem que aumentar. Logo, se b) é verdadeira, a) é falsa.*

A expressão (4.13) mostra que os gases perfeitos com calores específicos constantes verificam as hipóteses deste teorema.

O próximo teorema tem um cunho marcadamente termodinâmico.

Teorema 6.2 *Um processo adiabático e isobárico de um fluido ideal com*

$$C_p \neq 0 \qquad (6.1)$$

é um processo isócoro. Para gases perfeitos com C_v *e* C_p *constantes, a condição (6.1) é supérflua.*

Demonstração *Dadas as condições impostas aos fluidos ideais em cada um dos compartimentos, ou seja, as paredes do cilindro e o êmbolo são termicamente isolantes, os processos são necessariamente adiabáticos. Como se admite que a pressão em cada compartimento é constante ao longo do tempo, resulta que os fluidos ideais em cada compartimento só podem realizar processos simultaneamente adiabáticos e isobáricos. De (4.4) e da hipótese (6.1) deduz-se imediatamente que* $\dot{\theta} = 0$, ou seja, tal processo tem que ser necessariamente isotérmico. Mas, a expressão $(4.6)_2$ *permite obter* $\dot{V} = 0$ *e provar a validade do teorema. Portanto, o único processo possível é o processo constante. A afirmação final do teorema decorre imediatamente de (5.9).*

A terceira demonstração concentra-se na questão da *estabilidade* do estado inicial, ou seja, saber se pequenas perturbações podem desencadear um processo que leve os gases do respectivo equilíbrio inicial (instável) para um novo equilíbrio estável.

Teorema 6.3 *A posição inicial* $x = 0$, $\dot{x} = 0$ é um ponto de equilíbrio estável e é único.

Demonstração *Seja* m_E *a massa do êmbolo,* $x=x(t)$ *a coordenada do seu centro da massa e* σ *a área da sua secção transversal. Tomando* A *como o compartimento da esquerda,* B *o da direita e orientando o eixo dos x's da esquerda para a direita com origem no centro de massa do êmbolo na posição inicial, a equação do movimento do êmbolo é*

$$m_E \ddot{x} = f(x) \tag{6.2}$$

em que, atendendo a (4.13),

$$f(x) = \sigma(p_A - p_B) = \sigma[\Psi(V_A) - \Psi(V_B)] \tag{6.3}$$

Multiplicando ambos os membros de (6.2) por x, *obtemos*

$$\dot{K}_E = f(x)\dot{x}, \quad \text{com} \quad \dot{K}_E = \frac{1}{2} m_E \dot{x}^2 \tag{6.4}$$

em que K_E *é a energia cinética do êmbolo. Por outro lado, é fácil ver que o segundo membro de* $(6.4)_1$ *se pode escrever*

$$f(x)\dot{x} = p_A \dot{V}_A + p_B \dot{V}_B = -W(P_A) - W(P_B) \tag{6.5}$$

e portanto,

$$\dot{K}_E + W(P_A) + W(P_B) = 0 \tag{6.6}$$

Integrando em ordem ao tempo, obtemos

$$K_E(t) - K_E(0) + \overline{W}(P_A) + \overline{W}(P_B) = 0 \tag{6.7}$$

Recorrendo a (5.4), esta expressão converte-se em

$$K_E(t) + \Psi(x) = K_E(0) + \Psi(0) = \textit{constante} \tag{6.8}$$

em que pusemos, por simplicidade de notação,

$$\Psi(x) = U_A(V_A, \phi(V_A)) + U_B(V_B, \phi(V_B)) = C_{V_A}\phi_A(V_A) + C_{V_B}\phi_B(V_B) \tag{6.9}$$

Não oferece dificuldade verificar que

$$f(x) = -\Psi'(x), \quad \text{e} \quad f(0) = -\Psi'(0) = 0 \qquad (6.10)$$

ou seja, Ψ é um potencial para a força resultante f *sobre o êmbolo. O potencial Ψ tem um ponto estacionário em* x=0, *o qual, como vamos ver, é um ponto de estacionariedade único e corresponde a um mínimo. De facto, tendo presente (5.9),*

$$\Psi''(x) = \sigma^2\left[C_{V_A}\gamma_A(\gamma_A - 1)\left(\frac{V_A}{V_{A_0}}\right)^{-(\gamma_A+1)} + C_{V_B}\gamma_B(\gamma_B - 1)\left(\frac{V_B}{V_{B_0}}\right)^{-(\gamma_B+1)}\right] > 0, \ \forall x \neq 0 \qquad (6.11)$$

Por conseguinte, a posição x=0 *corresponde ao único mínimo de energia potencial. Como, por hipótese,* $K_E(0)=0$, *vem de (6.8) que*

$$0 \leq K_E(t) = -[\Psi(x) - \Psi(0)] \leq 0, \quad \forall x \qquad (6.12)$$

o que implica necessariamente que $K_E(t)=0$ *para todo o* t>0. *Portanto, o êmbolo permanece na sua posição inicial.*

A posição de equilíbrio *x=0* é pois estável e não é difícil ver que o êmbolo, se for afastado desta posição por uma perturbação, executa um movimento oscilatório em torno da posição de equilíbrio. A posição de equilíbrio inicial, embora estável, não é *assintopticamente estável.* Na linguagem dos sistemas dinâmicos, a posição *x=0* é um *centro.*

Concluindo: O êmbolo não se move e, nos dois compartimentos, as pressões continuam iguais e as temperaturas diferentes. O exemplo escolhido por *Abreu*[1] não constitui portanto base para a afirmação da "não separabilidade do trabalho e calor" nem das consequências daí extraídas.

Podia julgar-se que as colisões das moléculas de um e outro êmbolo, invocadas a certa altura por *Abreu*[1] , tinham como objectivo criar as perturbações necessárias ao estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. Uma leitura mais atenta e os comentários de *Dias de Deus*[9] e *Delgado Domingos*[8] ajudam a dissipar tal ideia. Como acabamos de ver, não há outro estado de equilíbrio além do estado inicial $x = 0,\ \dot{x} = 0$.

É útil reconhecer que Ψ é a soma das energias internas dos gases nos compartimentos *A* e *B*. A conclusão a que chegamos quanto à estabilidade do estado inicial é a mesma que se obtém recorrendo à Termostática de Gibbs modernamente retomada por *Tisza*[11] e por *Callen*[6] , ou seja, se todos os estados acessíveis adiabaticamente a partir dum estado inicial possuírem uma energia interna superior à desse estado inicial, então o estado inicial é estável. É curioso referir que este último autor reconhece dificuldades especiais neste problema concluindo que a sua solução é apenas parcialmente determinada pela Termodinâmica.

Chamo a atenção que houve recurso até aqui nem à "Segunda Lei " da Termodinâmica nem à entropia para evitar qualquer controvérsia relativamente à existência desta entidades.

7 A entropia

Para *gases perfeitos com calores específicos constantes*, a "Segunda Lei", tal como a "Primeira Lei", é um teorema. Vamos ver que assim é. Introduzindo a relação (4.10) em (4.1) vem que

$$Q = Jp\dot{V} + C_V\dot{\theta} = -JW + C_V\dot{\theta} \qquad (7.1)$$

Por outro lado, temos ainda que

$$Q = p\dot{V} + C_v\dot{\theta} = mR\theta\dot{V}/V + C_v\dot{\theta} \tag{7.2}$$

Esta forma diferencial possui $1/\theta$ como factor integrante já que

$$Q/\theta = mR\dot{V}/V + C_v\dot{\theta}/\theta \tag{7.3}$$

é uma diferencial exacta. Introduzindo a função

$$S(V,\theta) = S_0 + mR\ln V + C_v\ln\theta \tag{7.4}$$

em que S_0 é uma constante arbitrária, concluímos que

$$Q = \theta\,\dot{S} \qquad \text{ou} \qquad \dot{S} = Q/\theta \tag{7.5}$$

A esta função S costuma dar-se o nome de *entropia* e (7.5) é por vezes considerado como o enunciado da "Segunda Lei".

Convém notar que (7.5) é uma *igualdade*. Para obter $\dot{S} \geq Q/\theta$ como formulação da "Segunda Lei", que parece ser a adoptada em *Abreu*[1,3], é preciso sair do contexto em que nos situamos e caminhar para uma Termodinâmica mais geral. Que os ingredientes necessários são mais do que a simples substituição de = por ≥ em (7.5) é o que mostraremos a seguir, começando por dar uma formulação rigorosa (versão de Clausius-Duhem) da "Segunda Lei".

"Segunda Lei". *Para um corpo fluido ideal*

$$\dot{S} \geq Q/\theta \tag{7.6}$$

para todos os processos P.

Continuando a admitir que as relações constitutivas são do tipo equação de estado, temos que

$$S = S(V,\theta) \tag{7.7}$$

e portanto

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial V}\dot{V} + \frac{\partial S}{\partial \theta}\dot{\theta} \tag{7.8}$$

Substituindo esta igualdade em (7.6) e recordando (4.1), vem que

$$\frac{\partial S}{\partial V}\dot{V} + \frac{\partial S}{\partial \theta}\dot{\theta} \geq \frac{\Lambda_v}{\theta}\dot{V} + \frac{C_v}{\theta}\dot{\theta} \tag{7.9}$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\Lambda_v}{\theta}\right)\dot{V} + \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} - \frac{C_v}{\theta}\right)\dot{\theta} \geq 0, \qquad \forall P \tag{7.10}$$

Mas, se esta relação é válida para todos os processos, é necessariamente válida para os seguintes processos particulares

$$V = V_1 + a(t - t_1), \quad \theta = \theta_1 + b(t - t_1), \quad t \in \tau = [t_1, t_2] \tag{7.11}$$

em que o índice 1 designa um estado arbitrário e *a* e *b* são números reais arbitrários. Para estes processos

$$\dot{V} = a, \quad \dot{\theta} = b, \quad t \in \tau \tag{7.12}$$

e (7.10) toma a forma

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\Lambda_v}{\theta}\right)a + \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} - \frac{C_v}{\theta}\right)b \geq 0, \quad \forall a,b \tag{7.13}$$

Tomemos, por exemplo, $a=|\alpha|$ com $\alpha \neq 0$ qualquer e $b=0$ (expansão isotérmica). Então

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\Lambda_v}{\theta}\right)|\alpha| \geq 0, \quad \forall \alpha \neq 0 \tag{7.14}$$

Tomemos agora $a=-|\alpha|$ e $b=0$ (compressão isotérmica). Então

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\Lambda_v}{\theta}\right)|\alpha| \geq 0, \quad \forall \alpha \neq 0 \tag{7.15}$$

Mas estas duas últimas desigualdades, simultaneamente verdadeiras, implicam que

$$\Lambda_v = \theta \frac{\partial S}{\partial V} \tag{7.16}$$

Um raciocínio semelhante utilizando $a=0$ e $b \neq 0$ (processos isócoros) permite chegar à relação

$$C_v = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \tag{7.17}$$

Sendo assim, a desigualdade (7.10) é verificada sempre como igualdade e o mesmo se passa com (7.6). Em conclusão: se nos mantivermos no quadro dos processos uniformes em fluidos ideais cujas relações constitutivas são do tipo equação de estado, a "Segunda Lei" é (7.5) e a generalidade de (7.6) é estéril. Em particular, todos os raciocínios que dependam da forma essencial da desigualdade estrita, i.e., de > em vez de =, são falaciosos. Esta constatação é conhecida pelo menos desde a publicação de *Coleman and Noll*[7].

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. J.J. Delgado Domingos e ao Prof. J.P. Ventura os comentários feitos a uma versão preliminar deste artigo.

Referências

[1] Abreu, R.de (1990). The First Principle of Thermodynamics and the Nonseparability of "Work" and "Heat", Técnica, número único.

[2] Abreu, R. de (1991a). Carta ao Director, Técnica, 2.

[3] Abreu, R.de (1991b). A New Perspective in Thermodynamics: The Energy-Entropy Principle, Técnica, 2.

[4] Birkhoff, G. and Rota, G.-C. (1989). Ordinary Differential Equations, J.Wiley.

[5] Bruhat, G. (1947). Thermodynamique. Masson & Cie.

[6] Callen, H. B. (1985), Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, J. Wiley.

[7] Coleman, B. D. and Noll, W. (1963). The Thermodynamics of Elastic Materials with Heat Conduction and Viscosity, Arch. Rat. Mech. Anal., 13, 245-261.

[8] Delgado Domingos, J. J. (1992). A Termodinâmica de Rodrigo de Abreu..., neste número.

[9] Dias de Deus, J.(1991). Carta ao Director, Técnica, 2.

[10] Partington, J. R. (1949). An Advanced Treatise of Physical Chemistry, Longmans.

[11] Tisza, L. (1966). Generalyzed Thermodynamics, MIT Press.

[12] Truesdell, C. (1969). Rational Thermodynamics, McGraw-Hill.

[13] Truesdell, C. (1971). The Tragedy of Classical Thermodynamics, International Centre for Mechanical Sciences, Courses and Lectures, 70, Springer-Verlag.

[14] Truesdell, C. and Bharatha, S. (1977). Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines, Springer-Verlag.

Sobre o Autor

Heitor L.G. Pina é Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

TÉCNICA
revista de Engenharia

Torne-se assinante da Técnica.

4 números - 1400$00

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1- 8481018/8417362 ou fax 351-1- 8474014/8499242
ou escreva-nos para: Técnica, revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais n.º 1, P-1096 Lisboa CODEX

Bozell

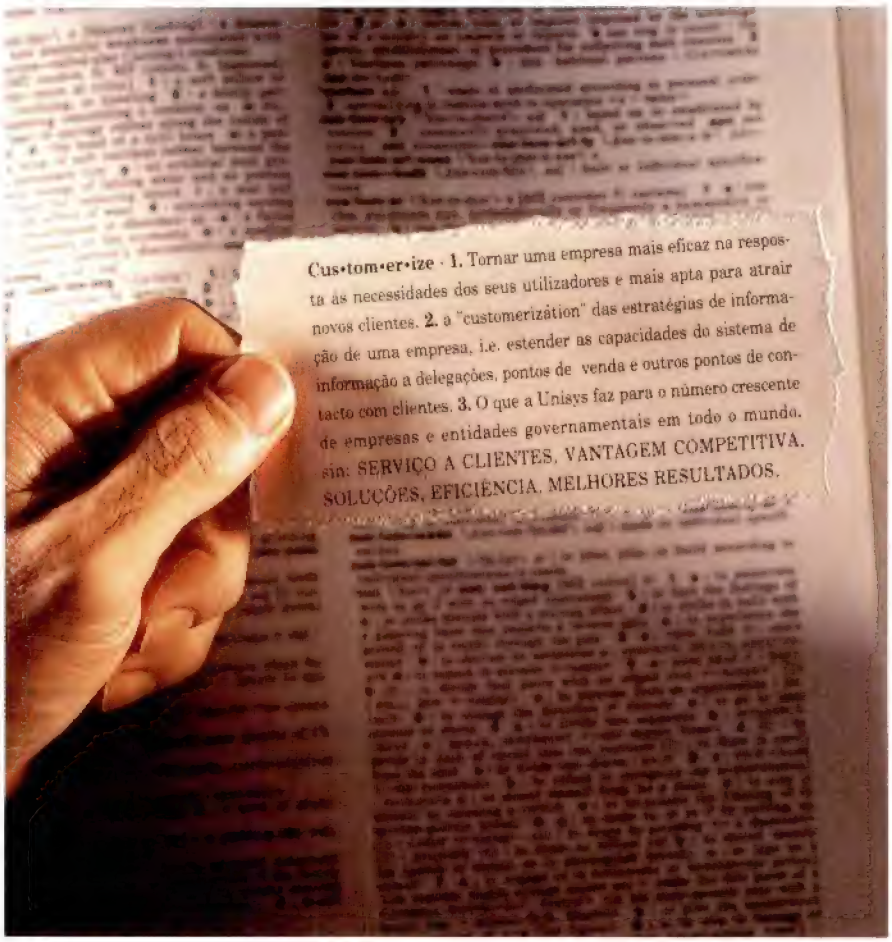
Unisys acabou de acrescentar um novo significado à linguagem empresarial.

Customerize.

Ninguém pode prever com absoluta certeza qual o clima empresarial de amanhã. No entanto um facto é por todos conhecido: para qualquer organização, o seu maior potencial são os seus clientes e o objectivo primordial é a satisfação dos seus clientes.

Por isso, a Unisys estabeleceu para si um importante direccionamento - CUSTOMERIZE. Esta abordagem coloca a oferta de um superior nível de serviços aos clientes como o objectivo primordial e crucial no ambiente cada vez mais competitivo do mercado. Os nossos experientes profissionais trabalham consigo para conceber a estratégia de informação mais correcta, que alarga todas as suas capacidades até ao contacto com o **seu** cliente - onde realmente o **seu** negócio começa.

E, com um sistema de informação "CUSTOMERIZED", terá uma maior capacidade de resposta perante os seus clientes, e estará habilitado a satisfazer as suas necessidades. Estará também na melhor posição para garantir a lealdade do seu cliente, gerar novos negócios e conseguir maiores lucros dentro da sua empresa, quer em produtividade quer em racionalização. O que significa, custos mais reduzidos e lucros acrescidos.



UNISYS

Fazemos acontecer.

Com décadas de experiência dedicada a ajudar os nossos clientes a servir os seus clientes, a Unisys é a única empresa qualificada para "CUSTOMERIZE" o seu negócio, traduzindo as necessidades dos seus clientes em lucros para a sua empresa.

© 1994 Unisys Corporation.

CUSTOMERIZE is a service mark of the Unisys Corporation.

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Rodrigo de Abreu
Centro de Electrodinâmica, IST, UTL

SOBRE "A TERMODINÂMICA CLÁSSICA COMO CIÊNCIA RACIONAL" DE HEITOR L. G. PINA

". . .so it has often been said that Carnot's logic was wrong. But his logic was quite correct. Only Clausius' simplified version, that everybody read, was incorrect."

Richard Feynman
"Lectures on Physics", vol I, 44-2.

Resumo

Mostra-se, através de uma análise crítica do artigo "A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional" [16] que os absurdos e paradoxos referidos neste artigo, e atribuídos a artigos anteriormente publicados [5-7], subsistem se os resultados e interpretações de uma física baseada no discreto pretenderem ser compreendidos por uma abordagem contínua, que obviamente se põe, à partida, fora do alcance da inteligibilidade de tais fenómenos, por muito que a si própria se intitule de racional, por mais que se axiomatize. O movimento do êmbolo baseado na noção de pressão como valor médio não pode ser entendido a partir da noção de força como grandeza contínua. Os resultados da *"termodinâmica racional"* têm de ser conciliados com estes resultados da *física microscópica.*

Abstract

Through a critic analysis of the articles "Classic Thermodynamics as a Rational Science" [16] it was shown that the absurds and paradoxes refered in this article, and attributed to the other articles publishued [5-7], continue to persist if the results and interpretations of a Physics based on a discrete formulation was interpreted by a continuos formulation, of course incapable to understand such phenomenon, independetly of the rational self designation, independently of the level of axiomatization. The piston movement based om the notion of pressure as a mean value can not be understood through the notion of pressure as continuos force. The results of "Rational Thermodynamics" must reconciled with this results of microscopic physics.

1 Introdução

Os resultados das diversas abordagens dos fenómenos físicos, ao longo da História, não podem, evidentemente, permanecer incompatíveis entre si. A física desenvolvida por *Boltzmann* (Dugas[15]) prosseguida por *Einstein*, *Planck*, *De Broglie*, *Schrödinger* etc., etc., pertence ao património cultural da Humanidade, e deve ser tida em consideração. Esta abordagem resulta , naturalmente, de um longo percurso que no século XIX havia sido prosseguido por *Carnot*, *Joule*, *Clausius*, e que já continha a ideia de descontinuidade, através da ideia antiga de átomo e molécula.

No entanto a formulação de Clausius do "*1º Princípio da Termodinâmica*" originou contradições e interpretações sem sentido físico (*Abreu*[1], *Feynman*[23], *Callendar*[19]). Torna-se cada vez mais difícil ignorar a existência de tais contradições (*Barrow* [11,12]). Uma destas contradições foi apresentada num artigo publicado recentemente (*Abreu*[4]) baseado no movimento de uma parede submetida ao choque de moléculas de ambos os lados (*Feynman*[24], *Sivoukhine*[26]). Este movimento é facilmente compreensível dado não existir rigorosa simetria das colisões de ambos os lados da parede. Como uma completa simetria nunca se verifica, o movimento do êmbolo é permanente e as relações que resultam da análise de tal movimento são diversas e do maior interesse. É de salientar que *Einstein* fez uma análise do movimento de uma parede submetida à acção de um gás ideal monoatómico e à acção simultânea de um gás de fotões que sempre está presente, impondo a condição de equipartição de energia e a condição de equilíbrio que se pode extrair das flutuações associadas ao radiamento (*Einstein*[22], *Abreu*[9]). Se assim é, e tal considerou-se evidente, tendo-se aderido às análises feitas por outros, então confrontamo-nos com uma dificuldade.

De facto a análise baseada na equação do *1º princípio* $dU=dW+dQ$ poderá conduzir à conclusão de que o êmbolo não se move, como *Dias de Deus*, *Delgado Domingos* e *Heitor Pina* reafirmaram (*Dias de Deus*[13], *Delgado Domingos*[14], *Heitor Pina*[16], *Callen*[18], *Curzon and Leff*[21]).

No entanto a explicação que reafirmo, é a de que o êmbolo se move ao contrário do que pretendem estes autores, dado que a expressão de Clausius não tem generalidade (*Abreu*[1]) e não pode ser aplicada a esta situação (*Abreu*[4]).

A análise do artigo de *H. Pina* vai-me ajudar a expor esta ideia.

Original submetido para publicação em 11 de Março de 1992

1 O Princípio de conservação de Energia e a expressão de Classius do 1º Princípio da Termodinâmica *dE=dW+dQ*.

Por vezes, é comum, a expressão *dE=dW+dQ* é tida como o Princípio de conservação de energia e aplicada como se tivesse esta generalidade. Extrapola-se uma expressão que adere ao princípio de conservação de energia em situações particulares, para situações que dão origem a absurdos e contradições (*Abreu*[1,4,5]). No entanto não se pode, com a intenção de evitar estas dificuldades, restringir as ideias físicas através de uma análise axiomática, virada para dentro, que como limite impede a análise de qualquer modelo físico.

Admitamos que existem pontos de equilíbrio de um gás (vamos usar o modelo de um gás ideal (*Abreu*[9]), dado que nos basta um modelo simples para verificar a não generalidade de uma análise). A energia interna deste gás é função de duas variáveis, que poderão ser V e θ. θ é a temperatura empírica.

Se $p=p(\theta,V)$, então $U=U(p,V)$. Dado que p e V são duas variáveis com significado físico adquirido, é fácil passar para as variáveis S e T através das transformações de Legendre.

De facto, fazendo

$$U=U(V,S), p=-\left(\partial U/\partial V\right)_S \quad \text{e} \quad T=\left(\partial U/\partial S\right)_V \quad (\textit{Abreu}[3]).$$

Se a V associarmos a variável S teremos que

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV+\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$$

$$dU=-pdV+TdS$$

e dado que podemos escrever

$dW=dU$ (Princípio de Conservação de Energia), teremos

$dW=-pdV=dU$ numa reversível (*Abreu*[2]) em que $p=-\left(\partial U/\partial V\right)_S$.

Numa reversível $dS=0$ (*Abreu*[3]).

A variável S permite cair na situação da "mecânica" (*Abreu*[7,8]). Quando *H. Pina* define $W=-p\dot{V}$ (expressão 3.1 do artigo referido anteriormente) esta expressão, com generalidade, não tem significado físico. De facto de $U=U(V,S)$ temos que $dU=<\mathbf{d}U,d\mathbf{P}>$ em que $\mathbf{d}U$ é a diferencial exterior de U. As grandezas p e T num regime dinâmico nada têm a ver com campos definidos no corpo para vários pontos e vários instantes, noções que estão longe de não ser controversas (*Meixner*[25]). Para um dado $V(t)$ e para um dado $U(t)$ existe um $S(t)$. Então

$$dU=-pdV(t)+TdS(t)$$

em que p e T são grandezas que se associam ao ponto de equilíbrio de energia U, Volume V e entropia S. A pressão num êmbolo que se desloca comprimindo um gás é maior do que a pressão de equilíbrio e menor se o gás ao se expandir empurrar o êmbolo, $p'>p$ ou $p'<p$. A pressão p' só é igual a p numa transformação reversível. Deste modo, se calcularmos o trabalho da força exercida pelo gás sobre o êmbolo, podemos escrever, admitindo que esta força é única,

$$dE_k = dW = -p' \, dV.$$

Mas dado que há conservação de energia

$$dE_k + dU = 0 \quad \text{e}$$

$$dW = -p' \, dV = dU = -pdV + TdS.$$

A definição (3.1) dada no referido artigo contradiz a definição de potência aceite na "mecânica" (*Abreu*[7,8], *Pina*[16]).

Pode-se demonstrar que um êmbolo contido num cilindro, submetido a um campo gravitacional g e às pressões p_i de um gás interior e p_e de um gás exterior, é um caso particular de uma massa m (balão), em equilíbrio à altura h numa atmosfera - *o princípio de Arquimedes* pode ser obtido da Termodinâmica. A pressão em tal situação deixa de ser uniforme dado que devido ao campo o número de partículas no espaço das posições, que agora tem um potencial $\phi(r)$, deixa de ser uniforme. Um gás num cilindro submetido a um campo gravitacional, pode, no entanto, ser tratado como se não existisse campo, se os valores da dimensão do cilindro e do campo forem suficientemente pequenos, para um dado valor da temperatura.

O volume efectivo $V_e = \int e^{-\beta\phi(r)} d^3r$ é aproximadamente igual ao volume do cilindro (*Allis*[10], *Abreu*[3]).

O uso do *1º Princípio de Clausius* para sistemas de massa variável dá origem a diversas contradições (*Abreu*[1], *Yuen*[29], *Copeland*[20]). Mas o Princípio de Conservação de Energia aplica-se com generalidade e contempla situações em que há variação de energia cinética. É também um facto que os vocábulos "*quase-estático*" e "*reversível*" são usados em vários sentidos. A expressão (3.1) só deve ser usada para transformações reversíveis em que $dS=0$. A condição "*quase-estática*" não está bem definida e é supérflua (*Callen*[18]). Num regime dinâmico, dado que $p=p'$ temos que entre dois pontos de equilíbrio suficientemente próximos

$$\int -p' \, dV \cong \int -pdV \cong \Delta U \quad \text{se} \quad \int TdS \cong 0.$$

Nestas situações é como se a transformação fosse reversível! (*Abreu*[5, 8]).

Podemos ter um processo em que a energia cinética é constante e a produção de entropia também o é. É o que se passa quando uma folha cai na atmosfera a velocidade constante (*Abreu*[5, 30]).

De facto as expressões (3.2) e (3.3) merecem ser comentadas. Não é possível obter o mesmo estado final impondo a um gás uma pressão p_2 a partir de um valor p_1 e de um volume V_1 com duas "celeridades". Pode-se conceber duas maneiras de atingir a pressão p_2: p_2, a pressão exterior, é aplicada logo no início e permanece constante até ao ponto final de equilíbrio em que a pressão do gás atinge o valor p_2, ou p_{ext} é inicialmente $p_2/2$ até um ponto de equilíbrio intermédio a partir do qual p_{ext} passa a ser p_2. É óbvio que o estado final do gás não é o mesmo, dado que o volume é maior na 1ª "*celeridade*". Os estados finais, com generalidade são diferentes, se as "*celeridades*" forem diferentes. Há no entanto estados idênticos que podem ser atingidos independentemente da celeridade. Por exemplo, é possível atingir o estado final da 1ª celeridade a partir do segundo estado. No entanto para o mesmo SISTEMA (o gás) é impossível atingir o segundo estado a partir do primeiro (*Abreu*[3]). Esta afirmação corresponde ao *Teorema da Inacessibilidade de Caratheodory*. Se não se fizer uma análise global (*Abreu*[3]) a afirmação de que "a pressão é a mesma desde que os pro-

cessos terminem no mesmo estado" é uma tautologia e escamoteia o importante aspecto anteriormente referido, de que a pressão final pode ser a mesma e os estados finais não o serem, não sendo possível para um mesmo sistema ambos os estados serem atingidos a partir do outro. A variável θ que pressupõe um sistema infinito e escamoteia o significado do Princípio de Energia-Entropia (*Abreu*[2, 31]). Nos artigos referidos por *H. Pina* (*Abreu*[4,6,7]) a expressão (3.1) não é "*presumida válida*" em processos "*quase-estáticos*" e tão pouco a hipótese de os processos serem uniformes é suficiente (*Pina*[16]) (ver ponto seguinte).

2 Sobre o "Axioma II. Potência calorífica. Calor latente e capacidade calorífica."

Torna-se evidente que sendo

$$dU = \langle \mathbf{d}U, d\mathbf{P} \rangle = -pdV + TdS$$

se pode formalmente escrever

$$đQ = TdS = \lambda dV + C_V dT,$$

em que

$$\lambda = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

O *Pfaffiano dQ* não tem com generalidade o significado físico do calor trocado *dQ* (*Abreu*[6,7,8,32]). *dQ=TdS* significa calor trocado numa reversível. Torna-se evidente que se o SISTEMA tiver entropia *S*, *dQ=0* ⇔*dS=0*. Uma "*adiabática*" é uma isentrópica. É claro que o calor trocado *dQ* pode ser igual a zero e a transformação não ser isentrópica. Deste modo *H. Pina* confunde isentrópico com adiabático (*dQ=0*) (*uma isentrópica é uma adiabática mas a recíproca pode não ser verdadeira*).

Quanto à definição de "gás perfeito" ver o artigo que enviei para a Técnica sobre esta matéria com uma generalidade que *H. Pina* não contempla na definição (4.2). Só para um gás ideal clássico é que $p=mRT/V$. Para um gás ideal clássico a equação de uma isentrópica pode ser obtida de $p=\alpha U/V$ fazendo $dU=-pdV=-\alpha(U/V)dV$ ao longo de $dS=0$. Temos que UV^{α}é constante para uma isentrópica em que α é constante. Como $(\partial U/\partial S)_V=T$ temos, de $p=\alpha U/V$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\alpha}{V}\right) = T\left(\frac{\alpha}{V}\right).$$

Como $(\partial p/\partial S)_V=-(\partial T/\partial V)_S$ temos que para uma isentrópica TV^{α}=const.

Logo

$$U = AT \quad \text{e} \quad pV = \alpha AT = BT$$

em que *B* é aproximadamente constante em torno das CNTP do planeta Terra com *B=mR*.

Pode-se escrever a equação das isentrópicas na forma

$$pV^{(\alpha+1)} = const.$$

Se se admite *A=const.* (*B=const.*), então $\gamma=(\alpha+1)=C_P/C_V$. Mas só nestas condições (*Abreu*[9]).

3 Sobre o "Axioma III. A Energia interna."

É evidente que é sempre possível escrever 4=2+2=3+1=3.5+1.5, etc...

A energia interna sendo função de *V* e de *S*, permite escrever

$$dU = -pdV + TdS.$$

Como anteriormente se mostrou nas condições em que $pV=mRT$, $U=AT=C_VT$ a menos de uma const..

É também evidente que num processo cíclico teremos

$$\oint dU = \oint dW + \oint dQ \text{ e, portanto } W = -Q,$$

como não podia deixar de ser! O problema é o da interpretação física! De facto, $dU=-pdV+TdS$ não implica nenhum balanço de energia (*Abreu*[7,8]) a não ser em situações particulares!

4 Sobre o "movimento do êmbolo".

4.1 Sobre o "Teorema 6.1"

As pressões do gás são valores médios. A força instantânea sobre o êmbolo não é zero. A resultante das forças quando o êmbolo tem velocidade zero, não é zero. O êmbolo põe-se em movimento. Devido ao movimento (velocidade diferente de zero) a pressão sobre o êmbolo passa a ser diferente da pressão que anteriormente era zero, pelo facto de o êmbolo se movimentar. Como o êmbolo se movimenta devido às colisões das partículas que com ele trocam momento-energia, o êmbolo serve de meio de troca de momento-energia entre as partículas. Tal efeito pode ser verificado se calcularmos a evolução no tempo da posição de um êmbolo que recebe colisões de partículas que se encontram no interior de uma caixa e que, por simplicidade e sem perda de generalidade, se movimentam perpendicularmente ao êmbolo. Dado que o tempo de cálculo é muito grande se o número de partículas for elevado, pode-se fazer a simulação considerando duas partículas uma de cada um dos lados do êmbolo. A reacção escolhida entre a massa do êmbolo e a massa de cada partícula foi de 10 000. Se o número de partículas do gás de cada lado fosse de 10^{23} a massa total do gás seria da ordem de 1g, escolhendo um valor típico. Se estas partículas se aglomerassem numa só partícula, a massa desta seria portanto de 1g. O êmbolo teria então uma massa de 10kg. No início considera-se que o êmbolo está em repouso numa caixa de massa infinita, de comprimento 4m, à distância de 1m de um dos extremos da caixa. Para que a pressão exercida pelas colisões das partículas 1 e 2 seja a mesma é necessário que

$$p_1 = 2\frac{U_1}{V_1} = p_2 = 2\frac{U_2}{V_2}.$$

Como $V_2=3V_1$, temos

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{1}{3} = \frac{V_1^2}{V_2^2}.$$

Logo, $v_2 = \sqrt{3}\cdot v_1 = 1{,}732\cdot v_1$. Se v_1=1000 ms^{-1}, v_2=1732 ms^{-1}. Por segundo, no início, a partícula 1 colide 500 vezes. Dado que o êmbolo estava em repouso e as pressões eram iguais, o êmbolo adquire um movimento de pequena amplitude (ver apêndice)

atingindo valores instantâneos de velocidade, pequenos, dado a sua massa ser muito elevada. As colisões com o êmbolo são consideradas elásticas porque o êmbolo e as partículas não têm estrutura - se o êmbolo estiver bloqueado nada acontece (*o êmbolo é adiabático*). Usando as equações de conservação de energia e momento, o êmbolo vai-se deslocando (*a velocidade média é diferente de zero*) aumentando a energia cinética média, bem assim como a energia cinética da partícula 1 aumenta em relação à da partícula 2, durante a maior parte do tempo a seguir ao início do movimento. Se o número de partículas aumentar, o tempo de cálculo é maior mas nada é conceptualmente diferente. Numa situação como a anteriormente indicada é fácil seguir o movimento do êmbolo no início, e verificar que a amplitude do movimento no início era diminuta mas que se vai ampliando à medida que o êmbolo vai absorvendo energia e passando energia da partícula 2 para a 1, acabando por se deslocar para valores que ultrapassam o meio da caixa. Se o número de partículas for elevado as configurações a que o êmbolo adere a maior parte do tempo são as que maximizam a probabilidade termodinâmica. O êmbolo permaneceria a maior parte do tempo muito próximo do meio da caixa.

4.2 Sobre o "Teorema 6.2"

O teorema baseia-se em que o processo é "adiabático" [4,7,8], isto é, que $dQ=0$. Só que esta premissa é falsa dado que $dQ=TdS\neq 0$.

Mais uma vez a conclusão de que o êmbolo não se move é falsa.

4.3 Sobre o "Teorema 6.3"

Este teorema está errado pelas razões já apontadas:

$$f(t) \neq \sigma(p_a - p_b).$$

Por outro lado, a transformação não é "adiabática" dado que $dQ\neq 0$.

Se o êmbolo se encontrar no ponto de equilíbrio temos que

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0 = -p_1\delta V_1 + T_1\delta S_1 - p_2\delta V_2 + T_2\delta S_2.$$

No ponto de equilíbrio

$$\delta S = 0 = \delta S_1 + \delta S_2 \quad \text{e} \quad \delta S_2 = -\delta S_1.$$

Logo, dado que $\delta V_2=-\delta V_1$

$$p_1 = p_2 \quad \text{e} \quad T_1 = T_2.$$

(O uso indevido do 1º Princípio por Callen*[17] não lhe permitiu determinar* $T_1=T_2$*).*

Com generalidade, não necessariamente num ponto de equilíbrio, temos que

$$dU_1 + dU_2 = dE_k$$

em que E_k é a energia cinética do êmbolo. Logo

$$dE_k = -p_1 dV_1 + T_1 dS_1 - p_2 dV_2 + T_2 dS_2$$

que pode ser maior, igual ou menor que zero. Se considerarmos $p_1=p_2$, para pontos fisicamente próximos em que $dE_k=0$ temos que

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0.$$

Como $dS_1+dS_2>0$, se $T_2 \neq T_1$ temos que

$$T_1 dS_1 = -T_2 dS_2, \quad |dS_1| \geq |dS_2|.$$

Logo $dS_1>0$ e dS2<0. De facto a energia e o volume U_1 e V_1 vão aumentando à custa da diminuição de U_2 e V_2. As pressões vão se alterando no tempo mas permanecendo iguais. Esta descrição coincide com a descrição de *Boltzmann* baseada na ideia de microestado. O êmbolo evolui porque o número de microestados devido a essa evolução é maior. A maior parte do tempo o êmbolo fica num "ponto de equilíbrio" (*Abreu*[7,8]) correspondente ao macroestado que maximiza a probabilidade termodinâmica. Neste sentido o ponto de equilíbrio é um ponto assimptoticamente estável e se se fizesse uma pequena perturbação o êmbolo tendia novamente para o ponto de equilíbrio.

5 Sobre a "A Entropia"

É evidente que sendo *U=U(V,S)*

$$dU = -pdV + TdS \Rightarrow dS = \frac{(dU + pdV)}{T}.$$

Para um gás ideal clássico temos que

$$dS = \frac{dU + \alpha\left(\frac{U}{V}\right)dV}{T},$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V},$$

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + const.$$

Como por definição *dQ=TdS*, *dS=dQ/T*. *dQ*, com generalidade, não significa calor trocado dQ (*Abreu*[7,8]). É evidente que (7.5) é uma igualdade! (*Pina*[16]).

O princípio de energia-entropia $d\overline{S} \geq 0$, em determinadas condições pode ser expresso na forma $dS \geq dQ/T$ (*Abreu*[7]). Mas este *dQ* não é *đQ*! (*Abreu*[8, 32]).

Para um Sistema (*Abreu*[3], *Tadeu*[27]) dS≥0 (*Abreu*[7]). Para um subsistema em contacto com uma fonte de calor

$$d\overline{S} = dS + dS_F = dS + \frac{dU_F}{T}. \text{ Como } dU_F = -dQ$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

Heitor Pina na pág. 14 conclui que *dS=dQ/T* quando esta igualdade é uma definição. O problema apenas existe porque *Heitor Pina* atribui a *dQ* um significado físico que esta entidade não possui com generalidade (*Abreu*[1,7,8, 32]). De facto, nas condições anteriormente indicadas o que se verifica é

$$dS \geq \frac{dQ}{T}.$$

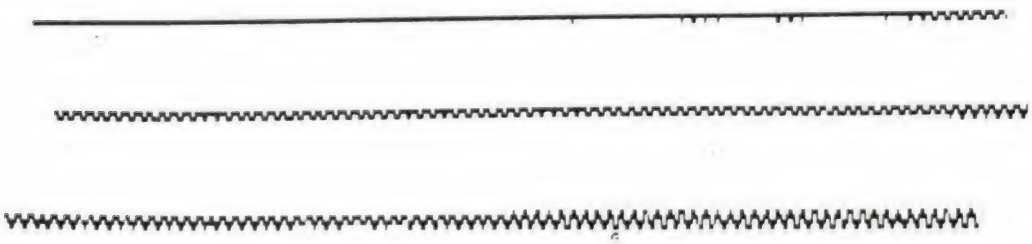
Só que esta expressão também não tem a generalidade que por vezes se lhe atribui (ver por exemplo a formulação de *Curzon* e *Leff*, criticando *Callen*, baseando-se em *Prigogine* [21]).

Por estas razões é fácil verificar que na literatura existem diversas formulações correspondentes a diversas combinações possíveis destes mal entendidos como anteriormente indicado (*Abreu*[1,4,6,7,8, 32]).

A formulação a que adere *Heitor Pina* não corresponde, de forma alguma, ao que se poderá considerar o paradigma da Termodinâmica (*Abreu*[7]). Deste modo ao criticar-me poderia igualmente criticar outras formulações, aliás como *Truesdell*[28] tem vindo a fazer e *Heitor Pina* refere.

Apêndice

No início a partícula 1 encontra-se à distância de 0.5 m de uma das bases de uma caixa de 4 m de comprimento, cujas bases se situam nas coordenadas 0 e 4. A partícula 2 encontra-se à distância de 3 m desta mesma base. O êmbolo situa-se à distância de 1 m. As velocidades da partícula 1, de 2 e do êmbolo são respectivamente 1000 ms^{-1}, -1732 ms^{-1} e 0 ms^{-1}. A representação gráfica da posição do êmbolo, feita por computador, mostra que no início o movimento do êmbolo é de pequena amplitude em torno da posição inicial. Os valores numéricos abaixo apresentados, correspondem à posição média do êmbolo, para um dado número de colisões, e passado um dado intervalo de tempo. Como exemplo temos que o êmbolo depois de ter sofrido 75 100 000 impactos das partículas, tem uma posição média que é 1,3035 m, passado um tempo de 101 010 s, ou seja de 28 h.



Representação gráfica da posição do êmbolo ao longo do tempo, após 20000, 40000 e 60000 colisões, respectivamente.

x_e médio (m)	nº de colisões	tempo decorrido (s)
1.005578904925592	300 000	380.9299697731327
1.005085117458635	400 000	507.8427227431911
1.004813761021972	500 000	634.7579324459867
1.000680135557091	600 000	760.8935635290524
0.9969936510051235	700 000	886.8602434892907
0.9928827118337183	800 000	1012.457217066
0.9882341365423647	900 000	1137.60509501898
1.303510871574136	75 100 000	101010.1821932648

Referências

[1] Abreu, R. de (1983). Tese de Doutoramento, I.S.T.

[2] Abreu, R. de (1985). *Técnica*, 3/4, 116.

[3] Abreu, R. de (1987). *Técnica*, 1, 50.

[4] Abreu, R. de (1990). The First Principle of Thermodynamics and the Non-separability of "Work" and "Heat", *Técnica*, número único.

[5] Abreu, R. de (1990). Seminários realizados no Complexo Interdisciplinar, I.S.T.

[6] Abreu, R. de (1991). Carta ao Director, *Técnica*, 2.

[7] Abreu, R. de (1991). A New Perspective in Thermodynamics: the Energy-Entropy Principle, *Técnica*, 2.

[8] Abreu, R. de (1991). Mechanics and Thermodynamics: a Semantic Problem of Classification, *Técnica*, 3, 39.

[9] Abreu, R. de (). The Ideal Gas Equation and the Energy-entropy Principle, *Técnica*, (aceite para publicação na *Técnica*).

[10] Allis, W. and Herlin, M. (1952). *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, McGraw-Hill Book Company.

[11] Barrow, G. (1988). *J. Chem. Educ.*, 65, 122.

[12] Barrow, G. (1988). *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company.

[13] Dias de Deus, J. (1991). Carta ao Director, *Técnica*, 2.

[14] Delgado Domingos, J.J. (1993). A Termodinâmica de Rodrigo de Abreu, *Técnica*, neste número.

[15] Dugas, R. (1957). *La Théorie Physique au Sens de Boltzmann*, Éditions du Griffon Neuchatel-Suisse, Distribuition Dunod, Paris.

[16] Pina, H. (1994). A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional, *Técnica*, neste número

[17] Callen, H. (1966). *Thermodynamics*, John Wiley & Sons.

[18] Callen, H. (1987). *Thermodynamics and an Introduction to Termostatics*, second edition, fourth printing, John Wiley & Sons.

[19] Callendar, H. (1911). *Proc. Phys. Soc.*, 23, 153.

[20] Copeland, J. (1982). *Am. J. Phys.*, 50, 7.

[21] Curzon, A. and Leff, H. (1977). *Am J. Phys.*, 47, 385.

[22] Einstein, A. (1909). *Physikal. Zeitschrift*, 10, 817.

[23] Feynman, R., Leighton, R. and Sands, M. (1971). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, I, 44-2.

[24] Feynman, R., Leighton, R. and Sands, M. (1971). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, I, 39-6.

[25] Meixner, J. (1976). *On the Foundation of Thermodynamics of Processes, The second Law of Thermodynamics*, Edited by Jodeph Kestin, Dowden, Hutchinson & Ross Inc., 313-323.

[26] Sivoukhine, D. (1982). *Thermodynamique et Physique Moléculaire*, Éditions MIR, 200.

[27] Tadeu de Almeida, L. (1991). *Técnica*, 3, 5.

[28] Truesdell, C. (1980). *The Tragicomical History of Thermodynamics*, Springer Verlag.

[29] Yuen, C. (1970). *Am. J. Phys.*, **38**, 246.

[30] Abreu, R. e Pinheiro, M. (1994). *Técnica*, neste número.

[31] Abreu Faro, M. e Abreu, R. (1990). About an Energy-Entropy Principle, *Acd. of Sc.*, **XXXI**, Lisboa.

[32] Abreu, R. (1994). The difficulty of Attributing..., *Técnica*, neste número.

Sobre o Autor

Rodrigo de Abreu é Investigador do Centro de Electrodinâmica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

TÉCNICA
revista de Engenharia

Aqui poderia estar um anúncio seu.

Para mais informações contacte-nos pelos telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 — Fax/Telef: 01) 353 73 16
ou escreva-nos para: DOSSIER, comunicação e imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18-2.º — 1000 LISBOA

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Heitor L. G. Pina
Dep. de Engª Mecânica, IST, UTL

A TERMODINÂMICA CLÁSSICA COMO CIÊNCIA RACIONAL - II

My adversary's argument
is not alone malevolent
but ignorant to boot.
He hasn't even got the sense
to state his so-called evidence
in terms I can refute.

Piet Hein
More Grooks, Hodder Press (1969)

Resumo

O presente artigo tem como objectivo responder às críticas formuladas por *Abreu*[4] a *Pina*[14] e reafirmar as objecções a *Abreu*[1-3]. Prova-se nomeadamente que o problema proposto por *Abreu*[1], na sua versão original (êmbolo termicamente isolante) ou na sua versão modificada (êmbolo transmissor de calor), pode ser resolvido sem necessidade de substituir os conceitos de calor e trabalho geralmente aceites nem de postular novos princípios da Termodinâmica.

Abstract

The present paper aims to answer the criticisms to *Pina*[14] presented in *Abreu*[4] and to reaffirm the objections to *Abreu*[1-3]. It is proved namely that the problem proposed in *Abreu*[1], either in its original version (thermally insulated piston) or in its modified version (heat transmitting piston), can be solved requiring neither the replacement of the commonly accepted concepts of heat and work nor the assertion of new thermodynamical principles.

1 Introdução

Neste artigo responde-se ao subconjunto das críticas feitas por *Abreu*[4] relativamente ao conteúdo de *Pina*[14] constituído apenas pelas que são susceptíveis de ser objectivadas e deixando passar silenciosamente aquelas cuja formulação não passa do nível verbal e opinativo.

Assim, na Secção 2 serão feitos alguns comentários relacionados com as formulações macroscópicas e microscópicas das teorias físicas mostrando a necessidade de ter em consideração ambas as abordagens e será feita uma defesa da via axiomática como forma de garantir o respectivo rigor.

A Secção 3 foca a questão da expressão 'correcta' para a potência mecânica, questão que, diga-se em abono da verdade, já há muito deixou de constituir problema como qualquer livro de texto de Mecânica dos Meios Contínuos atesta.

Na Secção 4 os conceitos de estado e processo são melhor explicitados e o papel das relações constitutivas é desenvolvido. Em particular, chama-se a atenção para o facto de que não pode haver promiscuidade nas variáveis termodinâmicas, i.e., a Termodinâmica não é a ciência das funções $f(x_1,x_2,\ldots,x_n)$ em que $x_1,x_2,\ldots,x_n$ são *quaisquer* combinações de V, θ, p, U, S, ..., uma imagem que alguns autores parecem transmitir.

A Secção 5 retoma o problema do cilindro com dois compartimentos separados por um êmbolo o qual, agora, é suposto condutor de calor. É feita a determinação do estado de equilíbrio e indagada a natureza da respectiva estabilidade. O estudo é efectuado recorrendo aos princípios do balanço do momento linear, do balanço de energia e duma lei de transmissão de calor. Não se revelou necessário propor 'novos' princípios da Termodinâmica nem lançar suspeitas sobre os conceitos de calor e trabalho. As equações diferenciais ordinárias resultantes da aplicação destes princípios foram resolvidas numericamente para um caso concreto.

2 Algumas questões filosóficas

2.1 Microscópico versus macroscópico

No "Resumo" de Abreu[4] aparece a curiosa afirmação de que "os absurdos e paradoxos... subsistem se os resultados e interpretações de uma física baseada no discreto pretenderem ser compreendidos por uma abordagem contínua, que obviamente se

Original submetido para publicação em 7 de Janeiro de 1993

põe, à partida, fora do alcance da inteligibilidade de tais fenómenos, por muito que a si própria se intitule de racional, por mais que se axiomatize". A desmontagem desta afirmação permite reduzi-la a três aspectos que passamos a analisar.

Em primeiro lugar e em abono da verdade, os artigos *Abreu*[1-3] incluem uma única referência concreta (e mesmo assim de carácter apenas narrativo) aos aspectos microscópicos: aquela que foi prontamente refutada por *Dias de Deus*[11]. Em todos estes trabalhos em causa a abordagem foi integralmente macroscópica. Neles não se vislumbram conjuntos de partículas dotadas de massas e animadas de velocidades obedecendo a distribuições conhecidas ou postuladas, não existem processos de médias, não se mencionam espaços de fase nem hipóteses de ergodicidade, não há uma única expressão matemática que sugerisse que a abordagem efectuada se situava no contexto da Mecânica Estatística. Bem pelo contrário: todas as variáveis e todas as leis utilizadas foram as da Termodinâmica Clássica (leia-se Macroscópica). É pois abusivo pretender agora convencer o leitor de que o contexto afinal era outro.

Em segundo lugar e independentemente deste facto, a afirmação acima transcrita merece ser criticada pela incompreensão que indicia do papel que as teorias microscópicas e macroscópicas da Física Teórica desempenham e por dar a entender que há uma superioridade das primeiras relativamente às segundas. Que tal concepção é totalmente errónea está demonstrado sem sombra para dúvidas nas introduções de *Truesdell & Toupin*[21] e *Truesdell & Noll*[20] pelo que nos limitaremos a uns breves comentários circunscritos aos modestos objectivos do presente trabalho.

Convém pois sublinhar que as teorias microscópicas ou, melhor dizendo, corpusculares e as teorias macroscópicas ou, também melhor dizendo, de campos, partem de pressupostos não só diferentes como, em última análise, antagónicos: as primeiras postulam que a matéria é constituída por partículas indivisíveis separadas por vácuo enquanto as segundas partem do princípio que a matéria é indefinidamente divisível ou seja, é contínua. Sendo os pontos de partida distintos e contraditórios, é uma ingenuidade exigir a priori, por mais desejável que tal pudesse eventualmente ser, que os resultados destas duas abordagens possam ser totalmente conciliáveis, e, em particular, que os resultados da Física do Contínuo devam estar de acordo com as previsões das teorias corpusculares, como *Abreu*[4] pretende.

Em terceiro lugar, deve ter-se presente que o estabelecimento de teorias visa dois objectivos essenciais: um é o de explicar a natureza e o outro o de prever o seu comportamento. Não está em causa a capacidade explicativa das teorias corpusculares, embora em certas circunstâncias esta seja ilusória. De facto, ao assimilar as partículas elementares a 'pequenas esferas rígidas animadas de movimento' não estamos a fazer outra coisa senão a transpor para o microscópico as imagens, associações, experiências e conceitos adquiridos através da observação macroscópica da natureza pelo que é lícito perguntar o que é que explica o quê.

Um exemplo clássico do que acabamos de dizer é o do modelo de Bohr do átomo em que este é assimilado a um sistema solar em miniatura. Uma outra situação que é interessante referir é a da descoberta teórica de certas partículas elementares, mais tarde confirmada experimentalmente, com base na verificação dos princípios clássicos, macroscopicamente validados, dos balanços de massa, momento e energia! Isto é, a confiança neste princípios é tal que não se receia postular a existência de certas partículas antes de estas serem observadas experimentalmente, desde que tal existência se torne necessária para preservar a validade daqueles princípios.

Acresce que, sempre que o objectivo for o de explicar os fenómenos tal como nós os observamos directamente, faz todo o sentido construir teorias baseadas em hipóteses macroscópicas para explicar fenómenos macroscópicos. Por outras palavras, as teorias

macroscópicas têm uma razão de ser autónoma das teorias microscópicas. Que tal assim é, está demonstrado na prática. Apesar das sucessivas descobertas de novas partículas elementares e das convulsões teóricas que provocaram, nem um único princípio da Física dos Meios Contínuos teve que ser alterado o que constitui um atestado indesmentível à permanência do seu valor.

Vejamos agora o posicionamento destas duas abordagens do ponto de vista da previsão do comportamento da natureza. As teorias microscópicas partem da existência de partículas que interaccionam entre si através de forças centrais cuja expressão é postulada e os resultados macroscópicos são obtidos através de certos processos de média. Estes resultados estão pois condicionados à forma particular de interacção postulada à partida. Tal não se passa com as teorias dos meios contínuos que, não fazendo qualquer hipótese sobre a estrutura íntima da matéria nem sobre a forma de interacção, permitem uma maior generalidade de fenómenos macroscópicos. Um exemplo simples ajuda a explicitar melhor esta ideia: o estudo do trânsito numa cidade, i.e., do movimento dos veículos, é feito com base em métodos estatísticos, filas de espera, etc. e não pela integração das equações da mecânica newtoniana que regem os movimentos dos veículos. Quer isto dizer que a mecânica newtoniana não é válida neste domínio? De modo nenhum: o que se passa é que a mecânica newtoniana é um instrumento demasiado fino para estudar este tipo de fenómenos. Para a aplicar teriam que ser conhecidas as posições e velocidades iniciais de todos os veículos, seria necessário dispor da forma de todas as forças actuantes, conhecer todos os coeficientes de atrito, quiçá advinhar as reacções dos condutores, ser capaz de integrar todas as equações diferenciais resultantes, etc.. Tudo isto está fora de questão e uma situação semelhante se passa com as abordagens microscópias: detalhe excessivo na informação necessária e complexidade inultrapassável (excepto nos casos mais degenerados) na solução do modelo matemático resultante.

Em resumo, os objectivos das abordagens microscópica e macroscópicas são diferentes e é um erro considerar qualquer destas vias 'superior' ou mais 'verdadeira' que a outra. Ambas são ferramentas válidas que se complementam entre si, ambas são necessárias, cada uma possui o seu domínio preferencial de aplicação e nenhuma delas substitui a outra.

2.2 A axiomatização como método

Em *Abreu*[4] há duas afirmações que revelam uma desconfiança senão mesmo hostilidade relativamente à utilização da via axiomática na estruturação e exposição de teorias. Uma destas afirmações é a que citámos atrás *"... uma abordagem contínua... por muito que a si própria se intitule de racional, por mais que se axiomatize"*. A outra é a de que *"não se pode, com intenção de evitar estas dificuldades, restringir as ideias físicas através de uma análise axiomática, virada para dentro, que como limite impede a análise de qualquer modelo físico"*.

Para que não surjam quaisquer dúvidas sobre o que se entende por método axiomático tornam-se necessárias algumas considerações prévias mesmo correndo o risco de causar algum enfado à maioria dos leitores, tão elementares e conhecidas estas são.

A elaboração axiomática de uma teoria constrói-se com os seguintes elementos:

1. **Entes primitivos,** cuja justificação é exterior à própria teoria. Os entes primitivos são os conceitos, noções, grandezas ou variáveis que a teoria escolhe como básicos. Por exemplo, os conceitos de corpo, de volume de um corpo, de massa de um corpo, etc. são primitivos em Termodinâmica Clássica.

2. **Definições,** ou seja, descrições de entes derivados a partir de entes primitivos. Os conceitos de trabalho e calor são definições em Termodinâmica Clássica.
3. **Axiomas** que são as proposições básicas ou fundamentais da teoria. O conjunto de axiomas é designado por axiomática.
4. **Regras de inferência,** que estipulam o conjunto de operações que é lícito fazer sobre os entes primitivos e que irão permitir obter resultados, i.e., proposições válidas mas não contidas explicitamente nos axiomas. As regras de inferência, no caso das ciências físicas como a Termodinâmica, são as leis da lógica e da matemática não havendo pois grande margem de escolha. É óbvio que os axiomas, como proposições que são, embora privilegiadas, não devem violar as regras da lógica. Nomeadamente, devem ser consistentes. Também é desejável, por uma questão de economia, que sejam independentes, i.e., que um axioma não possa ser deduzido, via regras de inferência, de outros axiomas. Evita-se deste modo redundância na axiomática escolhida.
5. **Teoremas,** os quais são os resultados ou consequências obtidos dos axiomas pela aplicação das regras de inferência. O conjunto de axiomas e teoremas de uma teoria formam as *teses* dessa teoria. A maior ou menor concordância das teses com a realidade permite estabelecer a *validade* da teoria.

Já que as regras de inferência são, no nosso caso, um dado, é legítimo perguntar como se extrai, do conjunto de teses de uma teoria, um subconjunto que possa constituir uma axiomática?

Em geral, a escolha de uma axiomática obedece a critérios que são exteriores à teoria a que dizem respeito. Concretamente, no caso de haver várias axiomáticas possíveis, pode optar-se pela que tiver uma relação mais íntima ou directa com a experiência, por uma que permita uma dedução mais simples ou mais imediata dos teoremas, por uma que tenha uma índole mais marcadamente pedagógica, etc.

A axiomática a que se recorreu em *Pina*[14] pertence à categoria daquelas que se podem considerar relativamente próximas da experiência sobre a qual a Termodinâmica Clássica se ergue. Mas outras são possíveis tendo, de facto, sido propostas e utilizadas como alternativa.

Todas as grandes teorias físicas foram em determinado momento do seu desenvolvimento sujeitas a um processo de axiomatização, sinal indubitável de terem atingido um estágio superior de maturidade. Assim, os receios expressos em *Abreu*[4] não foram felizmente compartilhados por Euclides na axiomatização da geometria (300 anos A.C.), por Arquimedes na sua estática (287--212 A.C.), por Newton ao estabelecer nos Principia (1686) a mecânica moderna, por Lagrange na sua Mécanique Analytique (1788), por Peano relativamente à aritmética dos inteiros (1889), por Hilbert relativamente à geometria (1899), por von Neumann (1927) na mecânica quântica, só para citar alguns dos casos mais célebres.

Será que alguém pode lucidamente afirmar que estas axiomatizações *"viradas para dentro, impedem no limite a análise de qualquer modelo físico"* ? Que ciência dedutiva é que não aspira à elegância e ao rigor que a forma axiomática possibilita?

3 A expressão da potência mecânica

Em *Abreu*[4] é afirmado que a expressão da potência mecânica usada em *Pina*[14]

$$W = -p\dot{V} \tag{3.1}$$

"com generalidade, não tem significado físico" e que *"contradiz a definição de potência aceite na mecânica"*.

A justificação dada para a primeira crítica tem a ver com uma estranha concepção de que *"as grandezas* p *e* T *num regime dinâmico nada terem a ver com campos definidos sobre o corpo para vários pontos e para vários instantes"*. Em *Pina*[14] as grandezas introduzidas, e nomeadamente a pressão *p*, são todas elas definidas como campos sobre o corpo, seja o regime "dinâmico" (o que quer que *Abreu*[4] queira significar com este termo) ou não. Não se percebe o que é que isto tem de relevante para o "significado físico" da potência mecânica. Mesmo assim, *Abreu*[4] justifica o seu uso das variáveis *p* e *V* por terem *"significado físico"*. Se assim é, não se compreende porque é que (3.1) não há-de ter o significado físico induzido por estas duas variáveis!

A segunda crítica é mais grave embora em *Abreu*[4] não seja explicitada qual é a expressão 'correcta' aceite na mecânica. Dentro das hipóteses formuladas em *Pina*[14] e como se mostrará a seguir, (3.1) é a expressão da *potência mecânica.*

A potência mecânica é a potência das forças aplicadas a um corpo. Estas forças. como se sabe, dividem-se em *forças mássicas* ou *volúmicas* e *forças de contacto* ou *superficiais*. Designado por $\boldsymbol{b}$ o campo das forças volúmicas por unidade de massa, por $\boldsymbol{t}$ o campo das forças de contacto por unidade de superfície, por ρ o campo de massa específica e por $\boldsymbol{v}$ o campo de velocidade, a expressão da potência mecânica aceite, como se pode constatar em qualquer livro de texto sobre Mecânica dos Meios Contínuos (ver, por exemplo, as referências *Bowen*[6], *Truesdell & Toupin*[21], *Wang*[22]), é

$$W = \int_{\Omega} \rho \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{v} + \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{t} \cdot \boldsymbol{v} \tag{3.2}$$

em que Ω representa a região ocupada pelo corpo na configuração presente, $\partial\Omega$ a respectiva fronteira e $\cdot$ o produto interno usual no espaço euclideano E^3.

Recorrendo ao princípio fundamental de Cauchy das tensões, a força de contacto é dada através do tensor das tensões $\boldsymbol{T}$ e da normal exterior unitária $\boldsymbol{n}$ da seguinte maneira

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{n} \tag{3.3}$$

Introduzindo esta expressão em (3.2) e usando o teorema da divergência para transformar o integral de superfície num integral de volume, facilmente se chega a

$$W = \int_{\Omega} \left[\rho \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{v} + \operatorname{div}\left(\boldsymbol{T}^T v \right) \right] \tag{3.4}$$

Recorrendo à identidade

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{T}\boldsymbol{v}) = \operatorname{div} \boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{v} + \operatorname{tr}\left(\boldsymbol{T}^T \operatorname{grad} \boldsymbol{v} \right) \tag{3.5}$$

obtém-se

$$W = \int_{\Omega} \left[\left(\rho \boldsymbol{b} - \operatorname{div} \boldsymbol{T}^T \right) \cdot \boldsymbol{v} + \operatorname{tr}\left(\boldsymbol{T}^T \operatorname{grad} \boldsymbol{v} \right) \right] \tag{3.6}$$

Os princípios de *balanço de momento linear* e de *momento angular* fornecem as equações

$$\rho \dot{\boldsymbol{v}} = \operatorname{div} \boldsymbol{T}^T + \rho \boldsymbol{b} \tag{3.7}$$

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T}^T \tag{3.8}$$

em que $\dot{\boldsymbol{v}}$ denota a derivada material da velocidade, i.e., a aceleração. Assim, a expressão (3.6) pode transformar-se (consultar as referências acima) em

$$W = \int_{\Omega} \left[\rho \dot{\boldsymbol{v}} \cdot \boldsymbol{v} + \operatorname{tr}(\boldsymbol{T} \operatorname{grad} \boldsymbol{v}) \right] \tag{3.9}$$

Invocando a decomposição do tensor *grad* $\boldsymbol{v}$ na sua parte simétrica $\boldsymbol{D}$ (*o tensor taxa de deformação*) e na sua parte anti-simétrica $\boldsymbol{W}$ (*o tensor taxa de rotação*), temos que

$$\begin{aligned} \operatorname{grad} \boldsymbol{v} &= \boldsymbol{D} + \boldsymbol{W} \\ \boldsymbol{D} &= \frac{1}{2}\left[\operatorname{grad} \boldsymbol{v} + (\operatorname{grad} \boldsymbol{v})^T \right] \\ \boldsymbol{W} &= \frac{1}{2}\left[\operatorname{grad} \boldsymbol{v} - (\operatorname{grad} \boldsymbol{v})^T \right] \end{aligned} \tag{3.10}$$

e apelando à conhecida propriedade de anulamento do traço do produto de um tensor simétrico por um tensor anti-simétrico, temos que

$$\operatorname{tr}(\boldsymbol{T} \operatorname{grad} \boldsymbol{v}) = \operatorname{tr}(\boldsymbol{TD} + \boldsymbol{TW}) = \operatorname{tr}(\boldsymbol{TD}) \tag{3.11}$$

Introduzindo este resultado em (3.9), chega-se a

$$\begin{aligned} W &= \dot{K} + W_d \\ K &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v} \\ W_d &= \int_{\Omega} \operatorname{tr}(\boldsymbol{TD}) \end{aligned} \tag{3.12}$$

em que K é a energia cinética do corpo e W_d a *potência de deformação*.

Para fluidos ideais, a relação constitutiva que dá o tensor das tensões é simplesmente

$$\boldsymbol{T} = -p\boldsymbol{I}, \qquad \text{com} \qquad p = p(v, \theta) \tag{3.13}$$

pelo que $(3.12)_3$ se reduz a

$$W_d = \int_{\Omega} -p \operatorname{tr} \boldsymbol{D} = \int_{\Omega} -p \operatorname{div} \boldsymbol{v} \tag{3.14}$$

Por outro lado, a equação do balanço de massa

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0 \tag{3.15}$$

permite eliminar *div* $\boldsymbol{v}$ em (3.16), vindo

$$W_d = \int_{\Omega} p \frac{\dot{\rho}}{\rho} = -\int_{\Omega} p \frac{\dot{v}}{v} \tag{3.16}$$

Em processos em que *o campo de acelerações* $\dot{\boldsymbol{v}}$ é nulo, a expressão $(3.12)_1$ da potência mecânica reduz-se a

$$W = W_d = \int_{\Omega} \operatorname{tr}(\boldsymbol{TD}) \tag{3.17}$$

ou seja, a potência mecânica é utilizada apenas para deformar o corpo e não para fazer variar a sua energia cinética.

Para *processos uniformes de fluidos perfeitos*, hipótese essencial feita em Pina[14], ρ e $v = 1/\rho$ são campos uniformes, bem como a temperatura θ e, em consequência da equação de estado $(3.15)_2$, também a pressão p. Nestas circunstâncias, a equação de balanço do momento linear (3.7) implica $\dot{\boldsymbol{v}} = 0$ e portanto

$$W = W_d = -p\int_\Omega \frac{v^{\cdot}}{v} = -p\dot{V} \tag{3.18}$$

Fica assim provado que a expressão (3.1) é, dentro das hipóteses consideradas, a expressão correcta da potência mecânica.

No caso geral, i.e., para processos não necessariamente uniformes, a expressão do balanço de energia é postulada ser

$$\dot{U} + \dot{K} = W + Q \tag{3.19}$$

4 Os conceitos de estado e de processo e o papel das relações constitutivas

Em *Pina*[14] o *estado* de um corpo é definido como o par de campos (v,θ) sobre o corpo num dado instante t e um *processo* como a sucessão de estados num intervalo. Em palavras singelas, as variáveis independentes da Termodinâmica Clássica são o volume e a temperatura.

Em *Abreu*[4] é aceite como princípio que *quaisquer* combinações de duas variáveis do conjunto das variáveis termodinâmicas (volume, temperatura, pressão, energia interna, entropia, etc.) podem ser escolhidas para variáveis independentes.

Se *Abreu* alguma vez tivesse tentado aplicar a 'sua' Termodinâmica a outras substâncias que não os gases perfeitos que constituem um caso tão especial ao ponto de ser degenerado e em que tal afirmação é, de facto, verdadeira, descobriria sem dificuldade que a Termodinâmica não é neutra relativamente à escolha de variáveis independentes. O caso mais conhecido é o da água à pressão atmosférica e na vizinhança de 4º C em que aparece um estado *piezotrópico* onde

$$\frac{\partial p}{\partial \theta}(V,\theta) = 0 \tag{4.1}$$

Na vizinhança deste estado, a temperatura e a pressão não são intermutáveis como variáveis independentes. Outros casos, igualmente bem conhecidos, surgem quando se aplica a Termodinâmica a sólidos em que a pressão é substituida por um *tensor* de tensões que obviamente não pode, por exemplo, ser trocado pelo *escalar* temperatura.

Ao admitir-se que quaisquer duas variáveis são boas como variáveis independentes está-se à partida a emascular a Termodinâmica e o resultado desta opção não é difícil de adivinhar: uma Termodinâmica circunscrita à classe de substâncias cujas relações constitutivas permitem tal liberdade!

Posto isto, é compreensível a enorme confusão de *Abreu*[4] suscitada pela observação a respeito da independência da pressão relativamente à *celeridade* dos processos. É um facto experimentalmente comprovado a existência de fluidos cujo comportamento exibe efeitos de dependência em relação à celeridade imprimida aos processos. A título de exemplo, a relação constitutiva

$$p = p\left(V, \theta, \dot{V}, \dot{\theta}\right) \tag{4.2}$$

que não é uma equação de estado, permitiria ter em conta alguns efeitos da celeridade dos processos, através da presença no segundo membro das taxas de variação do volume e da temperatura. Nomeadamente, o valor da pressão no estado (V, θ) dependeria não só deste estado mas, através dos valores de ($\dot{V}, \dot{\theta}$), da maior ou menor rapidez com que este estado fosse atingido. A Termodinâmica Clássica não contempla relações constitutivas como esta mas qualquer Termodinâmica com pretensão a maior generalidade que inclua, nomeadamente e entre outros, o estudo de fluidos viscosos, deve considerar este tipo de relações.

A confusão em *Abreu*[4] não fica por aqui. Ao criticar a definição de gás perfeito em *Pina*[14] por *"falta de generalidade"* substitui esta designação por *"gás ideal clássico"* e produz uma 'nova' dedução das isentrópicas que culmina exactamente na expressão (4.13) de *Pina*[14] excepto que estraga tudo oferecendo um exemplo gratuito e escusado de falta de rigor ao avisar que *"B é aproximadamente constante"* e que tem que se admitir que *"A=const"* quando a dedução em causa só é válida se estes dois parâmetros forem exactamente constantes!

5 O movimento do êmbolo quando este é transmissor de calor

Aparentemente a hipótese feita em *Abreu*[3] de que o êmbolo é termicamente isolante foi abandonada em *Abreu*[4] mas não sem perder a oportunidade de lançar mais um elemento de confusão: *"se o êmbolo estiver bloqueado nada acontece (o êmbolo é adiabático)"*. Ou seja, a adiabaticidade ou as características isolantes do êmbolo parecem depender, não das propriedades do material de que é feito, mas sim do facto de estar ou não em movimento!

Para 'demonstrar' que o êmbolo se move *Abreu*[4] recorre a uma 'simulação' com 2 (duas) partículas uma em cada lado do êmbolo tendo conseguido estudar 75.1 x 10^6 impactos num intervalo de 101010 segundos. O tempo de cálculo não é mencionado mas será legítima uma interrogação sobre o seu valor numa simulação mais realista 10^{23} partículas?). Triste sina para quem advoga a superioridade do discreto sobre o contínuo!

De qualquer modo, *admitamos que o êmbolo é transmissor de calor.* Vejamos o que é que esta hipótese traz de novo.

5.1 Análise

É óbvio que para estudar o movimento do êmbolo é preciso fazer uma *hipótese sobre a forma como este transmite calor.* Por outras palavras, a dinâmica que se estabelece não é independente de o êmbolo ser de aço ou ser de amianto, ser fino ou espesso, etc., mas estes aspectos são minudências de que *Abreu*[4] se descarta facilmente.

A hipótese que vamos fazer é a de que o calor transmitido é dado por

$$Q_A = -\sigma\phi(\theta_A, \theta_B), \quad Q_B = -\sigma\phi(\theta_B, \theta_A) \tag{5.1}$$

em que σ é a área do êmbolo e $\phi \in C^1$ é uma função que satisfaz as seguintes condições,

$$\phi(\theta_A, \theta_B) = -\phi(\theta_B, \theta_A) \tag{5.2}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \theta_A}(\theta_A, \theta_B) > 0 \tag{5.3}$$

Estas condições garantem que o calor Q_A recebido pelo fluido A é igual ao calor Q_B cedido pelo fluido B pois, como é evidente,

$$Q_A + Q_B = 0 \tag{5.4}$$

e que o calor 'passa das temperaturas mais altas para as mais baixas'. Esta relação para a transmissão de calor inclui como casos particulares as leis usuais da condução de calor e da radiação de corpos cinzentos.

O movimento do êmbolo pode induzir em cada um dos fluidos ondas destruindo deste modo a uniformidade dos estados. Se as velocidades assim originadas forem pequenas relativamente à velocidade do som, é legítimo, no interesse de simplificar a análise, usar a hipótese, igualmente adoptada por *Abreu*[4], de considerar *as variações de energias cinéticas dos fluidos desprezáveis.*

Nestas condições e mantendo a notação empregue em *Pina*[14], as equações que regem o movimento do êmbolo são as obtidas nesta referência (continuando a tomar os fluídos em ambos os compartimentos como gases perfeitos com calores específicos constantes) complementadas com as decorrentes da aplicação do balanço de energia (3.20) e da lei de transmissão de calor adoptada,

$$\begin{aligned} m_E \ddot{x} &= \sigma(p_A - p_B) \\ m_A c_{V_A} \dot{\theta}_A &= -p_A \sigma \dot{x} - \sigma \phi(\theta_A, \theta_B) \\ m_B c_{V_B} \dot{\theta}_B &= +p_B \sigma \dot{x} + \sigma \phi(\theta_A, \theta_B) \end{aligned} \tag{5.5}$$

em que

$$p_A = \frac{m_A R_A \theta_A}{V_A}, \qquad V_A = V_{A_0} + \sigma x \tag{5.6}$$

$$p_B = \frac{m_B R_B \theta_B}{V_B}, \qquad V_B = V_{B_0} - \sigma x \tag{5.7}$$

e o estado inicial é denotado pelo índice inferior 0.

O equilíbrio do êmbolo verifica-se, por definição, para os estados em que

$$\dot{x} = 0, \quad \ddot{x} = 0, \quad \dot{\theta}_A = \dot{\theta}_B = 0 \tag{5.8}$$

ou seja, indicando os valores de equilíbrio por uma barra,

$$\overline{p} \equiv \overline{p}_A \equiv \overline{p}_B, \qquad \overline{\theta} \equiv \overline{\theta}_A \equiv \overline{\theta}_B \tag{5.9}$$

Tendo em atenção as relações (5.5) e (5.6), facilmente se obtém o valor do deslocamento do êmbolo no ponto de equilíbrio $\overline{x}$,

$$\overline{x} = \frac{1}{\sigma} \frac{\dfrac{\theta_{B_0}}{p_{B_0}} - \dfrac{\theta_{A_0}}{p_{A_0}}}{\dfrac{1}{m_A R_A} + \dfrac{1}{m_B R_B}} \tag{5.10}$$

Para obter a temperatura de equilíbrio $\overline{\theta}$ vamos considerar o balanço de energia (3.20) aplicado a cada um dos fluidos,

$$\dot{U}_A + \dot{K}_A = W_A + Q_A \tag{5.11}$$

$$\dot{U}_B + \dot{K}_B = W_B + Q_B \tag{5.12}$$

Desprezando, como se disse atrás, as variações de energia cinética $\dot{K}_A$ e $\dot{K}_B$, somando estas duas expressões membro a membro e tendo em presente (5.60), obtemos

$$\dot{U}_A + \dot{U}_B = W_A + W_B \tag{5.13}$$

Mas, por outro lado e em virtude de $(5.1)_1$, e denotando por v a velocidade do êmbolo (não confundir com o volume específico que não será explicitamente referido daqui em diante),

$$W_A + W_B = -(p_A - p_B)\sigma v = m_E \dot{v} v = \dot{K}_E \equiv \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_E v^2\right) \tag{5.14}$$

Portanto

$$\dot{U}_A + \dot{U}_B = \dot{K}_E \tag{5.15}$$

Integrando esta equação entre o estado inicial e o estado final de equilíbrio, temos que

$$m_A c_{V_A}\left(\overline{\theta} - \theta_{A_0}\right) + m_B c_{V_B}\left(\overline{\theta} - \theta_{B_0}\right) = -K_{E_0} \tag{5.16}$$

Esta equação permite calcular a temperatura de equilíbrio,

$$\overline{\theta} = \frac{m_A c_{V_A}\theta_{A_0} + m_B c_{V_B}\theta_{B_0} - K_{E_0}}{m_A c_{V_A} + m_B c_{V_B}} \tag{5.17}$$

As equações de estado (5.5) e (5.6) fornecem a pressão de equilíbrio. Fica assim provado que o estado de equilíbrio é único.

O estudo da respectiva estabilidade pode efectuar-se do seguinte modo. As equações (5.1) são transformadas no seguinte sistema de 4 equações diferenciais ordinárias autónomas,

$$\begin{aligned}
\dot{x} &= v \\
\dot{v} &= \frac{\sigma}{m_E}(p_A - p_B) \\
\dot{\theta}_A &= -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} p_A v - \frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} \phi(\theta_A, \theta_B) \\
\dot{\theta}_B &= +\frac{\sigma}{m_B c_{V_B}} p_B v + \frac{\sigma}{m_B c_{VB}} \phi(\theta_A, \theta_B)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

No entanto, a integração da equação (5.23) entre o estado de equilíbrio e um estado qualquer proporciona a relação

$$m_A c_{V_A}\left(\theta_A - \bar{\theta}\right) + m_B c_{V_B}\left(\theta_B - \bar{\theta}\right) = \frac{1}{2} m_E v^2 \tag{5.19}$$

que permite exprimir θ_B em função das restantes variáveis da seguinte maneira

$$\theta_B = \bar{\theta} + \frac{m_E}{2 m_B c_{V_B}} v^2 - \frac{m_A c_{V_A}}{m_B c_{V_B}}\left(\theta_A - \bar{\theta}\right) \tag{5.20}$$

Esta expressão mostra que a equação $(5.11)_4$ pode ser eliminada, vindo

$$\begin{aligned} \dot{x} &= v \\ \dot{v} &= \frac{\sigma}{m_E}\left(p_A - p_B\right) \\ \dot{\theta}_A &= -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} p_A v - \frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} \phi(\theta_A, \theta_B) \end{aligned} \tag{5.21}$$

onde θ_B é dado por (5.54). Esta substituição, que não é estritamente requerida para a solução do sistema de equações diferencias ordinárias, é feita no sentido de facilitar o estudo da respectiva estabilidade.

Este estudo procede da forma usual, linearizando o segundo membro em torno do estado de equilíbrio. Deste modo, a matriz jacobiana do segundo membro do sistema de equações diferenciais ordinárias (5.51) vem dada por

$$\boldsymbol{J}(x, v, \theta_A) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \frac{\sigma^2}{m_E}\left(\frac{\partial p_A}{\partial V_A} + \frac{\partial p_B}{\partial V_B}\right) & -\frac{\sigma}{m_B c_{V_B}} \frac{\partial p_B}{\partial \theta_B} v & +\frac{\sigma}{m_E}\left(\frac{\partial p_A}{\partial \theta_A} + \frac{m_A c_{V_A}}{m_B c_{V_B}} \frac{\partial p_B}{\partial \theta_B}\right) \\ -\frac{\sigma^2}{m_A c_{V_A}} \frac{\partial p_A}{\partial \theta_A} v & -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}}\left(p_A + \frac{m_E k}{m_B c_{V_B}} v\right) & -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}}\left[\frac{\partial p_A}{\partial \theta_A} v + k\left(1 + \frac{m_A c_{V_A}}{m_B c_{V_B}}\right)\right] \end{pmatrix} \tag{5.22}$$

onde se fez $k = \partial\phi/\theta_A(\theta_A, \theta_B)$. No estado de equilíbrio, esta matriz toma o valor

$$\bar{\boldsymbol{J}} \equiv \boldsymbol{J}\left(\bar{x}, 0, \bar{\theta}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \frac{\sigma^2}{m_E}\left(\frac{\partial p_A}{\partial V_A} + \frac{\partial p_B}{\partial V_B}\right) & 0 & +\frac{\sigma}{m_E}\left(\frac{\partial p_A}{\partial \theta_A} + \frac{m_A c_{V_A}}{m_B c_{V_B}} \frac{\partial p_B}{\partial \theta_B}\right) \\ 0 & -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} p_A & -\frac{\sigma k}{m_A c_{V_A}}\left(1 + \frac{m_A c_{V_A}}{m_B c_{V_B}}\right) \end{pmatrix} \tag{5.23}$$

ou, usando uma notação mais compacta,

$$\bar{\boldsymbol{J}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -a & 0 & b \\ 0 & -c & -d \end{pmatrix} \tag{5.24}$$

O polinómio característico desta matriz é

$$p(\lambda) = \det(\lambda I - \bar{J}) = \lambda^3 + d\lambda^2 + (a + bc)\lambda + ad \qquad (5.25)$$

O estado de equilíbrio é assintoticamente estável se e só se este polinómio for um polinómio de *Hurwitz*, i.e., se todos os seus zeros possuirem parte real negativa (ver *Hahn*[12], por exemplo). O critério de Routh--Hurwitz estabelece as condições necessárias e suficientes para que tal se verifique. Estas assumem, no presente caso, a forma

$$d > 0, \quad a + bc > 0, \quad ad > 0, \quad d(a + bc) - ad = bcd > 0 \qquad (5.26)$$

ou seja, como facilmente se depreende,

$$a > 0, \quad d > 0, \quad bc > 0 \qquad (5.27)$$

Para o caso que estamos a tratar (gases perfeitos com calores específicos constantes) estas condições verificam-se já que

$$\frac{\partial p_A}{\partial V_A} < 0, \quad \frac{\partial p_B}{\partial V_B} < 0 \qquad (5.28)$$

$$\frac{\partial p_A}{\partial \theta_A} > 0, \quad \frac{\partial p_B}{\partial \theta_B} > 0 \qquad (5.29)$$

$$C_{V_A} > 0, \quad C_{V_B} > 0 \qquad (5.30)$$

$$k > 0 \qquad (5.31)$$

Por outro lado, uma vez que os valores próprios de $\bar{J}$ não são nulos, o estado de equilíbrio é um ponto hiperbólico e a estabilidade do sistema (5.51) fica efectivamente determinada pela linearização efectuada em torno do estado de equilíbrio.

Em *Abreu*[4] são extraídas conclusões sobre a estabilidade assintótica do ponto de equilíbrio a partir duma simulação numérica como se fosse possível *provar* esta (e outras) propriedades semelhantes por métodos numéricos que empregam necessariamente aritmética de precisão finita!

5.2 Um exemplo concreto

Em resumo, o êmbolo move-se para um estado de equilíbrio assintoticamente estável. Para ter uma ideia da forma do seu movimento vamos estudar um caso concreto integrando o sistema de equações (5.11) por via numérica já que a solução analítica deste tipo de sistemas não-lineares está fora de causa.

A hipótese que vamos fazer é a de que a transmissão de calor através do êmbolo se faz de acordo com a *lei de Fourier* da condução de calor, i.e., o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura e que o êmbolo não possui inércia térmica. Denotaremos por $k > 0$ a *condutividade térmica* suposta constante e por ε a espessura do êmbolo. Estas são hipóteses honestamente restritivas justificadas pela sua simplicidade e realismo e tendo em conta sobretudo que não se destinam a descobrir novos princípios da Termodinâmica. Nestas condições, temos que

$$\phi(\theta_A, \theta_B) = \frac{k}{\varepsilon}(\theta_A - \theta_B) \qquad (5.32)$$

e o sistema de equações diferenciais ordinárias (5.11) assume a forma

$$\dot{x} = v$$

$$\dot{v} = \frac{\sigma}{m_E}(p_A - p_B) \tag{5.33}$$

$$\dot{\theta}_A = -\frac{\sigma}{m_A c_{V_A}} p_A v - \frac{\sigma}{\varepsilon m_A c_{V_A}}(\theta_A, \theta_B)$$

Este sistema foi resolvido recorrendo ao método de Runge-Kutta de quarta ordem com controlo adaptativo do passo e compensação de erros de arredondamento pela modificação de Gill de acordo com *Ralston & Wilf*[15].

Os dados utilizados foram os seguintes:

$$\begin{aligned} m_A &= 1 \text{ kg}, & m_A &= 2 \text{ kg}, \\ R_A &= 300 \text{ J / kg K}, & R_A &= 400 \text{ J / kg K} \\ c_{V_A} &= 700 \text{ J / kg K}, & c_{V_B} &= 700 \text{ J / kg K} \\ m_E &= 10 \text{ kg}, & \sigma &= 0.1 \text{ m}^2 \\ k &= 100 \text{ W / m K}, & \varepsilon &= 0.1 \text{ m} \\ T_{A_0} &= 200 \text{ K}, & T_{B_0} &= 800 \text{ K} \\ p_{A_0} &= 2\times10^5 \text{ N / m}^2, & p_{B_0} &= 2\times10^5 \text{ N / m}^2 \\ v_0 &= 0 \end{aligned}$$

Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 para os primeiros 5 segundos onde o carácter oscilatório do fenómeno é bem patente.

As figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 referem-se aos primeiros 50 segundos e evidenciam o comportamento assintótico das variáveis em causa.

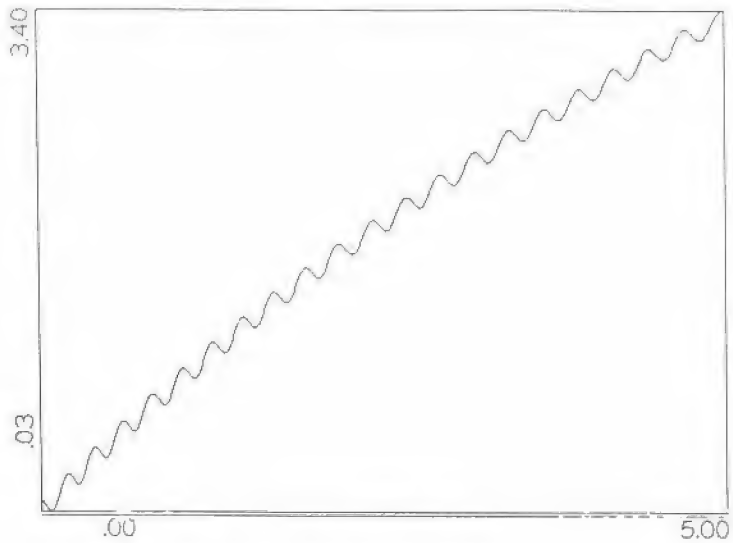


figura 5.1: Deslocamento do êmbolo $x = x(t)$ nos primeiros 5 segundos

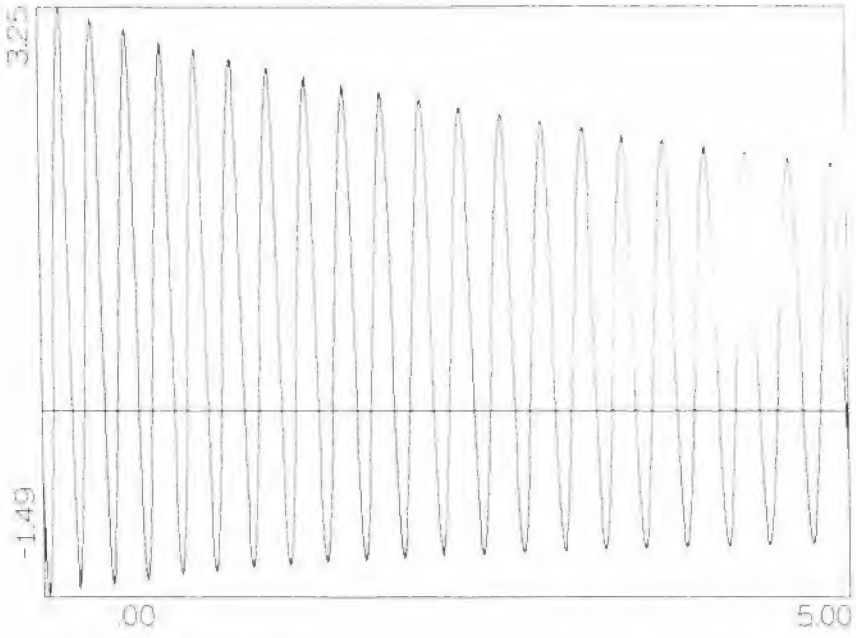


figura 5.2: Velocidade do êmbolo $v = v(t)$ nos primeiros 5 segundos

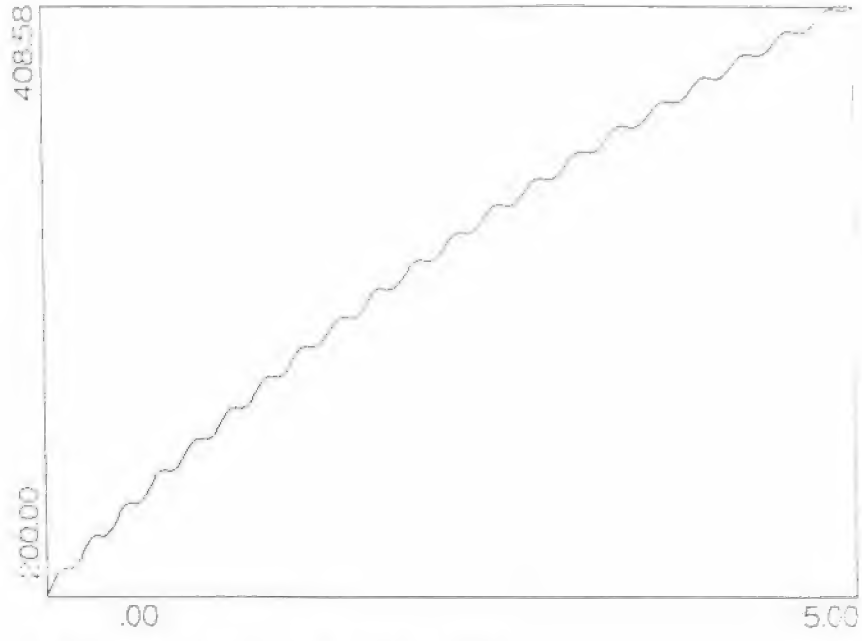


figura 5.3: Temperatura do gás A, $\theta_A = \theta_A(t)$ nos primeiros 5 segundos

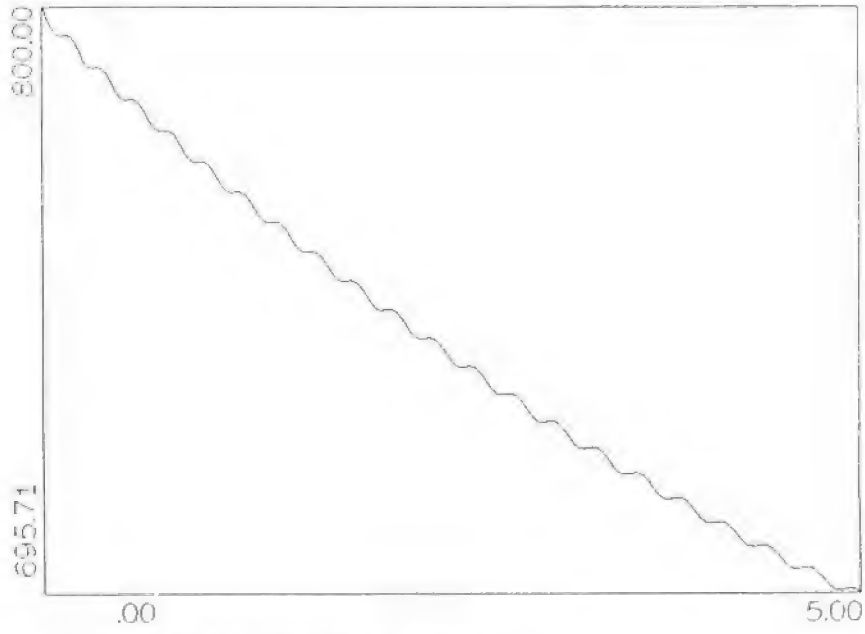


figura 5.4: Temperatura do gás B, $\theta_B = \theta_B(t)$ nos primeiros 5 segundos

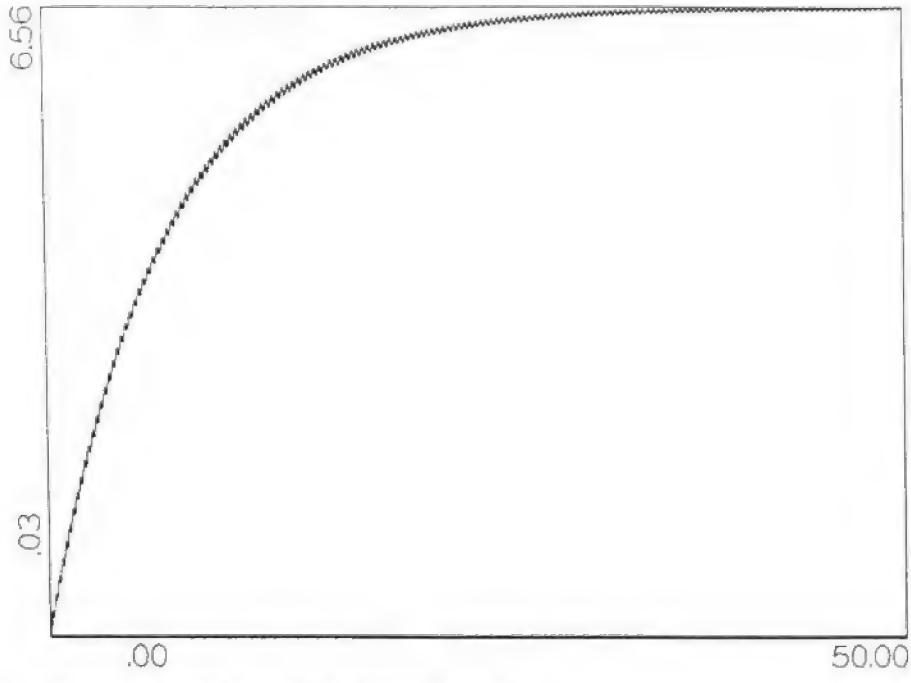


figura 5.5: Deslocamento do êmbolo x = x(t) nos primeiros 50 segundos

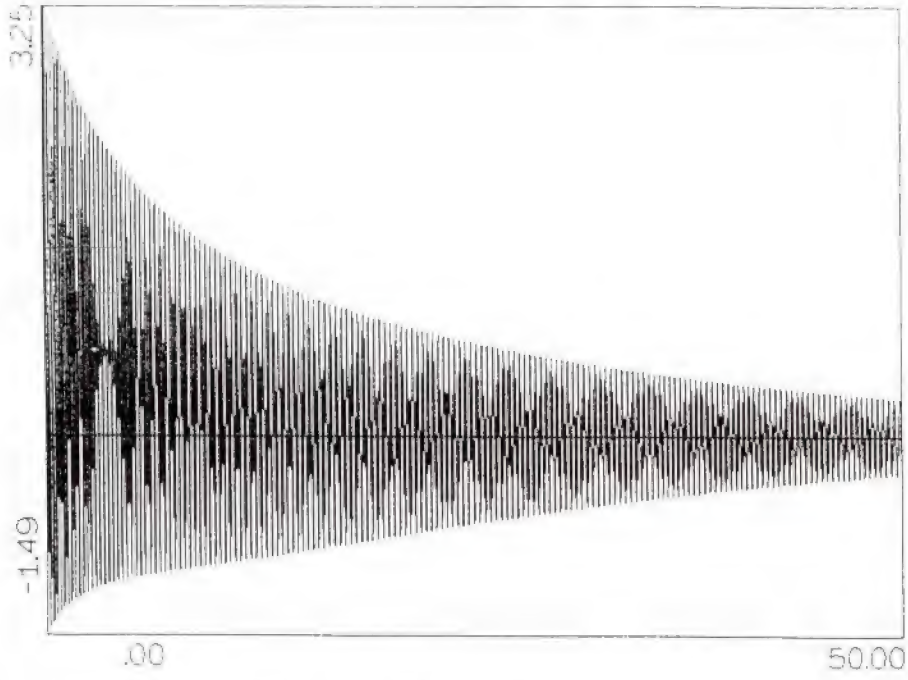


figura 5.6: Velocidade do êmbolo v = v(t) nos primeiros 50 segundos

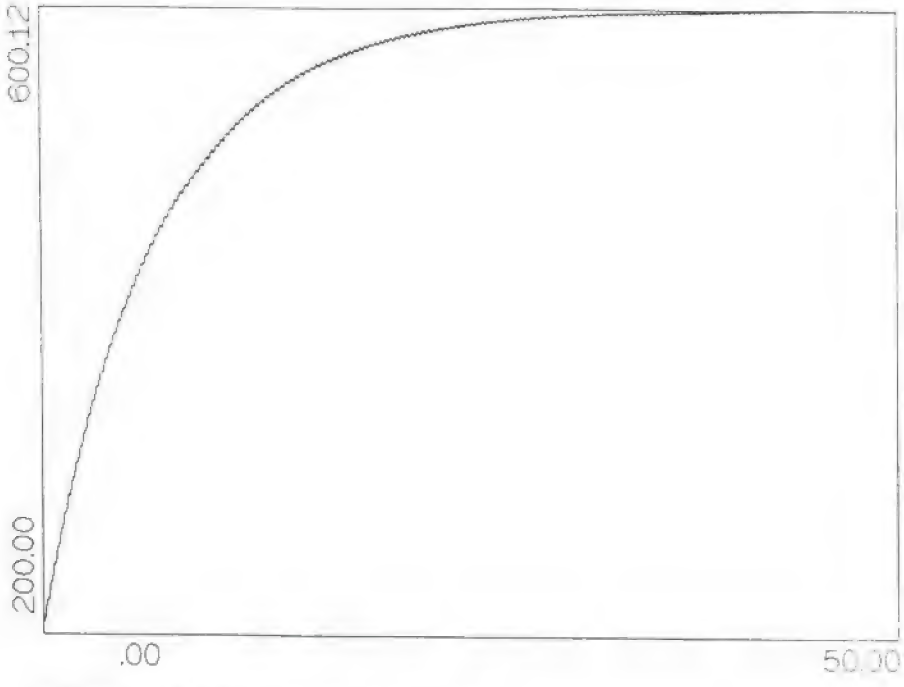


figura 5.7: Temperatura do gás A, $\theta_A = \theta_A(t)$ nos primeiros 50 segundos

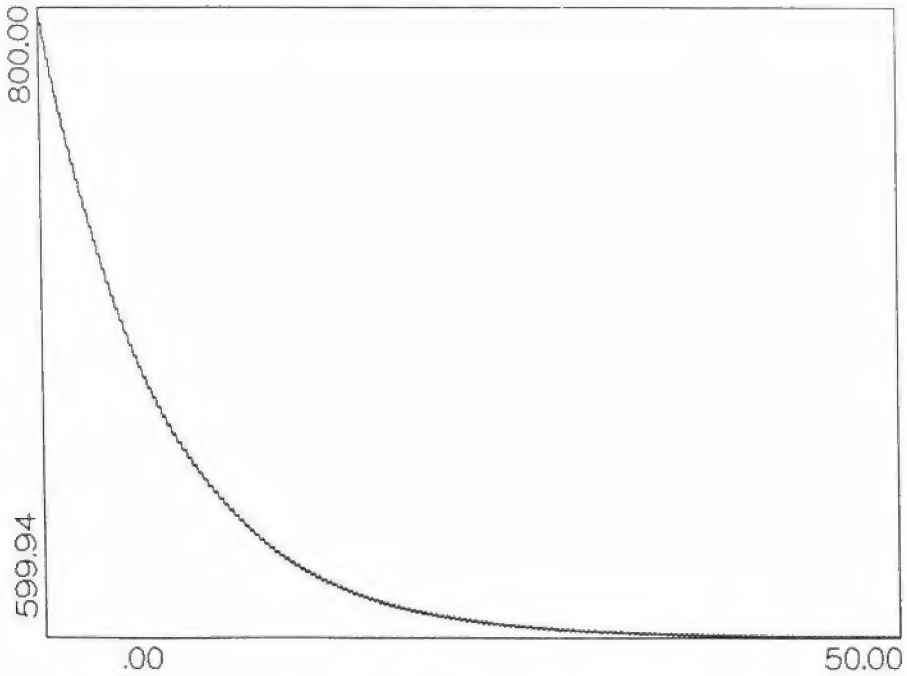


figura 5.8: Temperatura do gás B, $\theta_B = \theta_B(t)$ nos primeiros 5 segundos

6 Conclusões

O problema do cilindro com dois compartimentos separados por um êmbolo foi resolvido em *Pina*[14] para o caso do êmbolo ser termicamente isolante e no presente trabalho para o caso de este ser transmissor de calor, recorrendo em ambos os casos às leis da Mecânica e da Termodinâmica. Não houve necessidade de questionar os conceitos de calor e trabalho nem as leis destas ciências e muito menos propor 'novos' conceitos e princípios.

No artigo *Pina*[14] foi voluntariamente adoptada uma apresentação de acordo com o estilo habitual em trabalhos científicos, declarando o significado dos termos em Definições, explicitando as hipóteses fundamentais em Axiomas e deduzindo os resultados por meio de Teoremas, deste modo tornando patentes os eventuais erros e facilitando, como convém, a crítica dos pares. No presente trabalho procurou-se manter o mesmo nível de clareza e rigor.

Não é este o estilo empregue em *Abreu*[2-4], onde os termos não adquirem significado preciso, onde não se percebe quais são as hipóteses efectivamente empregues (já para não falar na súbita alteração destas), onde as 'deduções matemáticas' não parecem servir para guiar e disciplinar o raciocínio mas tão só para produzir efeitos presumivelmente decorativos e onde se proferem as afirmações mais extravagantes sem o mínimo suporte.

Nestas condições, não resta outra alternativa senão terminar como se começou em *Pina*[14], citando muito apropriadamente S. Carnot:

> *Quand une discussion dégénère en dispute, prenez le parti du silence: ce n'est pas vous avouer battu.*
>
> Sadi Carnot (1796-1832)
>
> *Notes sur les Mathématiques, la Physique et autres Sujets*, Sadi Carnot, Biographie et Manuscript, Gauthiers-Villars et Cie. (1927)

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. J. P. Ventura os comentários feitos a uma versão preliminar deste artigo.

Referências

[1] Abreu, R. (1990). The First Principle of Thermodynamics and the Nonseparability of "Work" and "Heat", *Técnica*, número único

[2] Abreu, R. (1991a). carta ao Director, *Técnica*, 2

[3] Abreu, R. (1991b). A New Perspective in of Thermodynamics: The Energy--Entropy Principle, *Técnica*, 2

[4] Abreu, R. (1992]). Sobre "A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional" de Heitor L. G. Pina, *Técnica*, neste número

[5] Birkhoff and G.-C. Rota (1989). *Ordinary Differential Equations*, J. Wiley

[6] M. Bowen (1989). *Introduction to Continuum Mechanics for Engineers*, Plenum Press

[7] Bruhat (1947). *Thermodynamique*, Masson and Cie.

[8] B. Callen (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, J. Wiley

[9] D. Coleman & W. Noll (1963). The Thermodynamics of Elastic Materials with Heat Conduction and Viscosity, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 13, 245-261

[10] J. Delgado Domingos (1992). A Termodinâmica de Rodrigo de Abreu..., *Técnica*, neste número

[11] Dias de Deus (1991). carta ao Director, *Técnica*, 2

[12] Hahn (1967). *Stability of Motion*, Springer-Verlag

[13] R. Partington (1949). *An Advanced Treatise of Physical Chemistry*, **I**, Longmans

[14] Heitor L. G. Pina (1992). A Termodinâmica Clássica como Ciência Racional -- I, *Técnica*, neste número

[15] Ralston & H. S. Wilf (1960). *Mathematical Methods for Digital Computers*, J. Wiley

[16] Tisza (1966). *Generalyzed Thermodynamics*, MIT Press

[17] Truesdell (1969). *Rational Thermodynamics*, McGraw--Hill

[18] Truesdell (1971). The Tragedy of Classical Thermodynamics, *International Centre for Mechanical Sciences, Courses and Lectures*, **70**, Springer-Verlag

[19] Truesdell & S. Bharatha (1977). *Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*, Springer-Verlag

[20] Truesdell & W. Noll (1965). The Non-Linear Field Theories of Mechanics, in *Encyclopedia of Physics*, **III/3**, S. Flügge (ed.). Springer--Verlag

[21] Truesdell & R. Toupin (1960). The Classical Field Theories, in *Encyclopedia of Physics*, **III/1**, S. Flügge (ed.). Springer--Verlag

[22] C. Wang (1979). *Mathematical Principles of Mechanics and Electromagnetism, Part A: Analytical and Continuum Mechanics*, Plenum Press

Sobre o Autor

Heitor L. G. Pina é Professor Catedrático da Secção de Termodinâmica Aplicada do Departamento de Engª Mecânica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

ICTPOL INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

«INSTITUTO CRIADO NO ÂMBITO DO **SUBPROGRAMA 1.2 DO PEDIP** - INFRA-ESTRUTURAS TECNOLÓGICAS»

OS MEIOS TÉCNICOS, CIENTÍFICOS E HUMANOS DE INVESTIGAÇÃO NOS INSTITUTOS, LABORATÓRIOS E UNIVERSIDADES AO SERVIÇO DE PLÁSTICOS, FIBRAS E BORRACHAS

SE TEM NECESSIDADE:

- DE SERVIÇOS DE ALTA TECNOLOGIA PARA CONTROLO DOS SEUS PRODUTOS
- DE APOIO EM ACÇÕES DE **I & D** PARA A DEFINIÇÃO DE NOVAS ÁREAS ESTRATÉGICAS DE PRODUÇÃO
- DE ACÇÕES DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL, RECICLAGEM OU ACTUALIZAÇÃO DO PESSOAL, CIENTÍFICO E TÉCNICO DA SUA EMPRESA

CONTACTE: ICTPOL **PROF. GABRIEL FEIO**
AV. PROF. GAMA PINTO, 2 - 1699 LISBOA CODEX - TELS.: 795 07 90 - 795 42 90 - FAX: 796 56 22
PROF. A. CORREIA DIOGO (Dep. Eng.ª de Materiais do IST)
AV. ROVISCO PAIS - 1096 LISBOA CODEX - TEL.: 847 34 21 - FAX: 849 92 42
PROF. JOSÉ COVAS (Universidade do Minho)
LARGO DO PAÇO - 4719 BRAGA CODEX - TELS.: (053) 61 22 34 - FAX: (053) 61 22 56

SÃO SÓCIOS DO **ICTPOL**, ALÉM DOS INSTITUTOS, LABORATÓRIOS E UNIVERSIDADES, AS EMPRESAS E ASSOCIAÇÕES INDUSTRIAIS DO SECTOR

imagine a estação gráfica mais rápida do mundo. Pode ser sua hoje!

QUANDO O PROBLEMA É A RELAÇÃO PREÇO/DESEMPENHO, E É PRECISO OPTAR POR UMA ESTAÇÃO GRÁFICA UNIX, DESCOBRE-SE QUE A NOVA E EXTRAORDINÁRIA GAMA DE ESTAÇÕES ALPHA AXP ESTÁ UMA GERAÇÃO À FRENTE DA CONCORRÊNCIA.

Agora, a potência e a rapidez dos Alpha AXP aceleram a execução de aplicações tão exigentes como CAD/CAM, engenharia, modelos financeiros, desenvolvimento de software, análise e simulações. Os Alpha AXP não apenas oferecem a maior gama de estações gráficas disponível, mas também lhe proporcionam liberdade de escolha, total capacidade de upgrade, uma integração mais fácil e um desempenho surpreendente Toda a potência necessária para manter a liderança do seu negócio!

Contacte-nos pelo telefone 0 500 1 500

digital

i m a g i n a ç ã o a t r a b a l h a r

Digital Equipment Corporation 1993. Digital, o logotipo Digital e Alpha AXP são marcas registadas da Digital Equipment Corporation.

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Rodrigo de Abreu
Centro de Electrodinâmica, IST, UTL

SOBRE UM PROBLEMA DE UMA PAREDE "ADIABÁTICA" MÓVEL SEPARANDO VOLUMES DE GASES COM IGUAL PRESSÃO E DIFERENTE TEMPERATURA

Resumo

Apresentam-se um conjunto de argumentos considerados essenciais na demonstração de que uma parede adiabática se move quando desbloqueada, devido às temperaturas d os gases que se encontram de ambos os lados da parede terem temperaturas diferentes embora as pressões sejam iguais.

Abstract

A number of arguments are used, considered essential to demonstrate that an adiabatic wall moves when unblocked, which is due to the fact that both sides of the wall have gases at different temperatures although the initial pressures of the gases are equal.

As dificuldades de formulação da Termodinâmica surgem com muita nitidez nas diversas análises do modelo de uma parede "adiabática" móvel. A análise deste modelo que apresentamos na Técnica de 1991 [1] e completada no artigo "The Difficulty of Attributing Physical Significance to Quantities Work and Heat. Resolution of an Entropy Maximization Controversy" que agora se publica. Sobre este modelo existem análises diversas, das quais cito as de *Callen*[2], de *Curzon*, de *Leff*, posteriormente a análise conjunta de *Curzon e Leff*[3], a de *Feynman*[4] e a de *Syvoukhine*[5]. A análise do modelo tem interesse, fundamentalmente, por permitir revelar facilmente a não generalidade das diversas formulações da Termodinâmica, determinar-lhes o domínio de validade e dar sinal claro de que estamos na presença de um tema onde há motivações fortes que estimulam a investigação cientifica que aliás se regista, temos referido e não é pouca. Muito recentemente foi publicado um artigo sobre esta matéria [6].

Relativamente ao referido modelo pronunciou-se o Prof. Dias de Deus [8] alegando uma pretensa incorrecção no modo como tratamos o assunto e sobre ele concluímos.

Além da resposta que formulei e em que mostrei claramente que o Prof. Dias de Deus não tinha razão surgiram artigos motivados pela minha resposta e a que fui respondendo, àqueles que me foram enviados.

Deliberou a Técnica organizar um numero especial sobre a termodinâmica englobando todas essas intervenções e outras que surgissem de tal modo a questão se generalizou no âmbito do I.S.T.

Para nós, a actividade a que assistimos é exemplo de uma discussão cientifica, o que é salutar e relativamente à qual apenas se discorda quando, talvez emotivamente, se agride. Mas isso pouco importa.

Importa, no entanto, que o assunto fique devidamente esclarecido. Cientificamente esclarecido.

Que assunto?

Não exactamente a sanção perentória de uma nova formulação. Não pretendemos tanto, embora não se aceite a recomendação de parar ou de aceitar doutrina onde encontramos e demonstramos existir contradição.

O assunto é outro.

O assunto é que a parede move-se.

Será o Prof. Dias de Deus capaz de demonstrar que não se move?

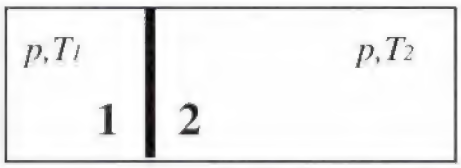
Para que a questão fique clara apresentamos mais uma vez, resumidamente, de modo directo e reduzido ao essencial, a resolução do problema:

Original submetido para publicação em 27 de Maio de 1993

Sobre um Problema de uma Parede "Adiabática" Móvel separando Volumes de Gases com Igual Pressão e Diferente Temperatura

1. Aceita-se o Teorema da Equipartição da Energia Cinética.
2. Esse teorema afirma:

   Uma massa m *devido às colisões das partículas de um gás a temperatura* T *tende a ficar com uma energia cinética média por grau de liberdade que é* 1/2KT.
3. O modelo que a seguir se reproduz exibe um grau liberdade:



   Sobre a face 1 a energia cinética média das partículas é $1/2KT_1$.

   Sobre a face 2 a energia cinética média das partículas é $1/2KT_2$.
4. O equilíbrio é atingido quando a energia cinética média das partículas e da parede no grau de liberdade horizontal é *1/2KT*. Pelo facto de passar energia das partículas que têm maior temperatura para as partículas que têm menor temperatura, a parede move-se. Temperaturas diferentes fazem mover paredes.

Quanto à aceitação destes argumentos limitamo-nos a salientar que nesta matéria não estamos a inventar: nem inventámos o problema, nem somos os autores do Teorema da Equipartição da Energia Cinética.

Quanto à nossa investigação continuaremos e, como sempre, será devidamente referenciada.

Com esta nota damos completa satisfação a quantos nos criticaram nomeadamente ao Prof. Heitor Pina que redigiu dois artigos e neste caso continuamos a afirmar que não tem razão.

Porquê?

Porque define "adiabático" através da condição $dQ=0$. Ao usar a equação $dU=dW+dQ=-pdV+dQ$ impõe que a entidade $dQ=0$, considerada como óbvia por a parede ser adiabática, isto é quando bloqueada não deixar passar energia entre os subsistemas 1 e 2. Só que quando desbloqueada já não se pode impor que $dQ=0$, e de facto, se não se cometer este erro, que também e o erro de Callen, então a condição de equilíbrio que se obtém das equações da Termodinâmica é a de TEMPERATURAS IGUAIS E PRESSÕES IGUAIS. De facto:

A entropia do sistema é $S=S_1+S_2$, em que S_1 e S_2 são as entropias dos sub-sistemas 1 e 2.

S satisfaz a condição $dS \geq 0$,

verificando-se a igualdade quando o sistema atinge o equilíbrio. Façamos então $dS=0$:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2.$$

De $dU=-pdV+TdS$ temos $\partial S/\partial V=p/T$. Dado que $\partial U/\partial S=T$ temos:

$$dS = 0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1,$$

dado que $dV = 0 = dV_1 + dV_2$ e $dU_1 + dU_2 = 0$.

Logo temos que no equilíbrio

$$T_1 = T_2 \text{ e } p_1 = p_2.$$

Referências

[1] Abreu, R. (1990). *Técnica*, 1, 43

[2] Curzon, A. e Leff, H. (1979). *Am. J. Phys.*, 47, 385

[3] Callen, H. (1960). *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, p.321

[4] Feynman, R. Leighton, R. Sands, M. (1966). *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, Reading, I, 39-6

[5] Sivoukhine, D. (1982). *Thermodynamique et Physique Moleculaire*, MIR, Moscou, p. 200

[6] Crawford, F.S. (1993). *Am. J. Phys.*, 61, 317

[7] Dias de Deus, (1991). carta ao Director Cientifico, *Técnica*, 2, 4

[8] Abreu, R. (1991). carta ao Director Cientifico, *Técnica*, 2, 5

Sobre o Autor

Rodrigo de Abreu é Investigador do Centro de Electrodinâmica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

HP

HIDROTÉCNICA PORTUGUESA

Metropolitano de Lisboa. Futura estação da Pontinha

Planeamento de recursos
Hidráulica agrícola e urbana
Aproveitamentos hidroeléctricos
Estruturas especiais
Vias de comunicação
Engenharia litoral e portuária
Redes e instalações de gás
Ordenamento do território e edificações
Gestão e fiscalização de empreendimentos

HIDROTÉCNICA PORTUGUESA
CONSULTORES PARA ESTUDOS E PROJECTOS, LDA. – Edifício HP – Rua da Guiné – 2685 SACAVÉM – Telex: 18180 HP Lx – Fax: 941 86 65

TÉCNICA
revista de Engenharia

Aqui poderia estar um anúncio seu.

Para mais informações contacte-nos pelos telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 — Fax/Telef: 01) 353 73 16
ou escreva-nos para: DOSSIER, comunicação e imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18-2.º — 1000 LISBOA

TÉCNICA
revista de Engenharia - 93

Rodrigo de Abreu e Mário Pinheiro
Centro de Electrodinâmica, IST, UTL

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESCLARECIMENTO DE UMA CONTROVÉRSIA ASSOCIADA À APLICAÇÃO DO FORMALISMO DE LAGRANGE A SISTEMAS DISSIPATIVOS

Resumo

Considera-se uma formulação do problema da generalização do formalismo de Lagrange para sistemas dissipativos a partir das ideias que emergem do Princípio de energia-entropia. As equações de Lagrange sem dissipação são obtidas para a variação de entropia nula. Neste sentido o que se designa por "mecânica" corresponde a trajectórias isentrópicas e deste modo a termodinâmica generaliza o que vulgarmente se designa por mecânica, não se lhe opondo ao contrário do que a afirmação da reversibilidade das equações da "mecânica" sugere.

Abstract

A formulation of the problem of generalising Lagrangean formalism to dissipative systems is considered with a basis on ideas emerging from the energy-entropy principle. Euler-Lagrange equations without dissipation are obtained for the variation of null entropy. In this sense, that which is designated as "mechanics" corresponds to isentropic trajectories, and thermodynamics thus generalises the so-called mechanics without opposing it, contrary to what is suggested by the statement of the reversibility of "mechanics" equations.

1 As equações de Euler-Lagrange e a definição de Lagrangeano.

As equações de Euler-Lagrange têm a forma [1]

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L}{\partial q}\right)=0.$$

Esta equação pode ser obtida de um princípio variacional [2, 3] em que se procura o valor extremo do integral de acção A entre dois instantes de tempo t_1 e t_2:

$$\delta A=\int_{t_1}^{t_2} L(q,\dot{q},t)dt=0$$

ou de um princípio diferencial, a partir da lei de Newton $f=dp/dt$, em que se as forças são "conservativas" e derivadas de um potencial V

$$L=T-V.$$

O Princípio diferencial é designado por Princípio de Hamilton e contém a equação de Euler-Lagrange. Formular um problema em termos de princípio variacional tem a vantagem de ser independente do tipo de coordenadas, de se poder exprimir em termos de coordenadas generalizadas e abrir o caminho para as funções do campo [4, 5].

Consideremos um potencial $V=V_1+V_2$.

Podemos evidentemente definir os seguintes Lagrangeanos incompletos dado que de facto $L=T-V=T-(V_1+V_2)$:

$$1.\quad L_1=T-V_1,$$
$$2.\quad L_2=T-V_2.$$

e escrever

$$1.\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L_1}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L_1}{\partial q}\right)=Q_2$$

em que $Q_2=-(dV_2/dq)$, e

$$2.\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L_2}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L_2}{\partial q}\right)=Q_1$$

Original submetido para publicação em 23 de Dezembro de 1992. Revisto a 5 de Julho de 1993

em que $Q_1=-(dV_1/dq)$.

De forma semelhante se existirem forças "dissipativas" que não derivem de um potencial, Q_{diss},,temos

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L}{\partial q}\right)=Q_{diss}$$

Sugere-se deste modo que L possa ser incompleto porque falta o termo no Lagrangeano que dá conta da dissipação.

2 Equações de Euler-Lagrange generalizadas.

Admitamos que é possível introduzir uma variável escondida, S, tal que exista L'

$$L'(q,\dot{q},S,t)$$

e que se S variar pouco

$$L' \to L(q,\dot{q},t) \quad \text{e} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L}{\partial q}\right)=0$$

Quando S varia

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\left(\frac{\partial L}{\partial q}\right)=Q_{diss}.$$

Será possível escrever uma equação em L', tal que

$$\delta A = 0?$$

Admitamos que

$$U = U(q,S)$$

em que S é a entropia e U a energia interna do meio que interage com o "sistema" dissipando-lhe a energia [6].

Temos que a energia global é agora

$$E = T + V + U.$$

Introduzamos

$$L' = T - (V + U),$$

e façamos

$$V' = V + U,$$

obtendo

$$L' = T - V'.$$

Passaremos a ter

$$L' = L'(q,\dot{q},S,t).$$

A acção é

$$A = \int L'\,dt.$$

Façamos a variação de A igual a zero

$$\delta A = 0.$$

Temos

$$\delta A = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} \right) \delta \dot{q} + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \delta S \right] dt$$

Como $\delta A = \frac{d}{dt}(\delta q)$

$$\delta A = \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} \right) \frac{d}{dt} \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \delta S \right] dt$$

Integrando por partes, seguindo o procedimento habitual, temos

$$\delta A = \left(\left(\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} \right) \delta \dot{q} \right) \Bigg|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) \delta q \right] dt + \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) \delta q \right] dt + \int_{t_1}^{t_2} \left[\left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \delta S \right] dt$$

Impondo

$$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$$

admitamos que S é tal que $S = S(q, \dot{q})$, e portanto para uma variação q temos

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right) \delta q + \left(\frac{\partial S}{\partial \dot{q}} \right) \delta \dot{q}.$$

Deste modo

$$\delta A = \int_{t_1}^{t_2} \left[-\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} \right) \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right) \delta q + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial \dot{q}} \right) \delta \dot{q} \right] dt$$

Integrando como anteriormente por partes e dado que δq é qualquer, obtemos a equação

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \frac{\partial S}{\partial \dot{q}} \right] - \left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) - \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right) = 0$$

que pode evidentemente ser escrita na forma

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L'}{\partial \dot{q}} \right) - \left(\frac{\partial L'}{\partial q} \right) = -\frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \frac{\partial S}{\partial \dot{q}} \right] + \left(\frac{\partial L'}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)$$

Quando $\dot{S} \to 0$, o Lagrangeano generalizado tende a identificar-se com o Lagrangeano habitual, $L' \to L$ e a equação anterior tende para a equação com a forma normal. O potencial V tende para $V'(q)=V+U(q)$ dado que a entropia não varia

$$L' = T - V'(q),$$

com a forma normal, embora, note-se, o potencial contenha um termo que corresponde à energia interna do meio e que se está matematicamente a comportar, aproximadamente, como uma função dependente apenas da coordenada q. Apesar da analogia formal com o Lagrangeano normal (e por consequência, com o respectivo Hamiltoneano) existem diferenças fundamentais. O L é um conceito "mecânico", ima-

ginado no quadro da mecânica clássica e o *L' representa o sistema na perspectiva da "Termodinâmica"*.

É bem conhecida uma controvérsia sobre esta matéria da definição de lagrangeanos para sistemas dissipativos [7-11] Mas a abordagem que fizemos resulta da perspectiva adquirida através do Princípio de Energia-Entropia.

3 Interpretação da dissipação num modelo unidimensional

Consideremos o modelo do gás unidimensional [12, 13]. A pressão dinâmica que se exerce sobre o êmbolo que se move em relação a um gás cuja pressão de equilíbrio é *p*, é dada por

$$p' = p\left(1 - \frac{2\dot{x}}{u}\right)$$

em que $\dot{x}$ é a componente da velocidade do êmbolo e *u* é a velocidade da partícula (antes de colidir com o êmbolo) que simula o gás e se move perpendicularmente ao êmbolo.

Neste caso temos que

$$V' = V + U = mgx + U(x,S).$$

Como

$$dU = -pAdx + TdS = -p'\,Adx,$$

temos

$$-pA\dot{x}dt + T\dot{S}dt = -p'\,A\dot{x}dt,$$

e portanto

$$T\left(\frac{\dot{S}}{\dot{x}}\right) = (p - p')A = 2\left(\frac{\dot{x}}{u}\right)A$$

O valor da produção de entropia é

$$\dot{S} = 2(\dot{x})^2\frac{A}{u},$$

que tende para zero quando $\frac{(\dot{x})^2}{u} \to 0$.

Nestas condições para pequenos intervalos de tempo podemos considerar que *dS=0*.

Como $p=\alpha U/V$ (Abreu[17]) temos que se *dS=0*

$$dU = -pdV = -\alpha U\frac{dV}{V}$$ o que nos conduz, integrando *a*

$$UV^{\alpha} = const. = a.$$

No modelo unidimensional α=2 e portanto

$$U = \left(\frac{a}{A^2x^2}\right)$$

e o potencial generalizado é

$$V' = mgx + \left(\frac{a}{A^2x^2}\right)$$

e a função de Lagrange

$$L' = \frac{m\dot{x}^2}{2} - mgx - \left(\frac{a}{A^2x^2}\right)$$

O potencial deixa de ser associado à massa *m* mas sim ao meio com quem interage e que, para dissipações fracas, pode ser representado pela variável de posição. Se um processo de interacção for discreto, o efeito Doppler devido ao movimento permite-nos compreender a dissipação e porque o seu efeito pode ser desprezado. Também podemos agora precisar que para troços da trajectória em que a variação de entropia é desprezável a trajectória é reversível (ver a classificação de Allis em [14]) e tende para as trajectórias que se obtêm para o "gás" a uma só partícula [12]. (Uma questão interessante é a de que o termo *mgx* possa ser limite de uma expressão mais geral que contenha um termo associado á entropia do campo gravitacional).

Consideremos neste contexto uma folha de papel, de área *A*, envolta pela atmosfera, cuja superfície é paralela ao solo e se encontra à altura *x*.

Se a folha cair, paralelamente ao solo, a pressão dinâmica que se exerce sobre a sua superfície é usando as equações do modelo unidimensional, para ambas as faces da folha

$$p\left[1+\frac{2\dot{x}}{u}\right] - p\left[1-\frac{2\dot{x}}{u}\right] = 2p\frac{2\dot{x}}{u} = 4p\frac{\dot{x}}{u}$$

Temos, portanto que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_s = 0,$$

e

$$T\frac{\dot{S}}{\dot{x}} = +\left(4p\frac{\dot{x}}{u}\right)A.$$

Se se admitir que a equação do movimento tem a forma

$$\ddot{x} + \lambda\dot{x} = -mg,$$

temos que $\lambda=4nKT(1/u)A$, para um gás de partículas de velocidade *u* e densidade *n* e para o qual $p=nKT$, à temperatura *T*.

Para um gás a três dimensões e de velocidade média $\langle u\rangle$

$$\lambda = \frac{4}{3}nKT\left(\frac{1}{\langle u\rangle}\right)A$$

Como $\langle u\rangle = \sqrt{KT/m_p}$, para as partículas da atmosfera de massa média m_p, temos que

$$\lambda = An\frac{4}{3}\frac{KT}{\sqrt{\frac{KT}{m_p}}} = An\frac{4}{3}\sqrt{KTm_p} \text{ e } \dot{S} = n\frac{4}{3}\frac{KT}{\sqrt{\frac{KT}{m_p}}}A\dot{x}^2$$

Uma folha em queda livre entra em movimento uniforme quando a força peso é igual à força devido ao efeito Doppler de ambos os lados da folha. Quando tal é atingido a produção de entropia é constante e é dada aproximadamente pela expressão anterior.

Conclusão

A interpretação que emerge do princípio de energia-entropia [15, 16] e da tendência para o equilíbrio num modelo unidimensional [13] é que a força dissipativa está associada a um processo de interacção com as partículas do subsistema que interage com a massa m em movimento. Para uma velocidade diferente de zero esta interacção caracteriza-se macroscopicamente por um efeito *Doppler* que origina a tendência para o equilíbrio, que se pode caracterizar pela introdução da variável entropia. Dispondo desta capacidade interpretativa, desenvolveu-se a ideia de que a interacção com o meio que origina a dissipação pode ser formalizada através da energia interna do meio que se comporta como uma função potencial quando a dissipação pode ser desprezada, quando a variação de entropia é nula, isto é quando se verifica a condição de adiabaticidade da "mecânica". Escrevem-se as equações de *Lagrange* que resultam da introdução da variável entropia para uma situação particular $(S = S(q,\dot{q}))$. As equações de *Lagrange* da "mecânica" [13] surgem quando a variação de entropia é nula.

Referências

[1] Goldstein, H. (1980). *Classical Mechanics,* Addison Wesley Pub. Comp., Reading, Massachussets.

[2] Landau, L. e Lifshitz, E. (1985). *Mecânica Clássica,* Editora MIR, Moscou.

[3] Feynman, R. Leighton, R. e Sands, M. (1966). *The Feynman Lectures on Physics,* Addison Wesley Pub. Comp., Reading Massachussets, **II** .

[4] Sokolov et al. (1989). *Electrodinâmica quântica,* Editora MIR, Moscovo.

[5] Itzykon, C. e Zuber, J. (1989). *Quantum Field Theory,* McGraw Hill, New York.

[6] Osipov, V. V. (1993). *Phys. Rev. E,* **48(1)**, 88.

[7] Leubner, C. e Krumm, P. (1990). *Eu. J. Phys.,* 11,31 .

[8] Ray, J. (1966). *Am. J. Phys.,* **34**, 1202 .

[9] Ray, J. (1979). *Am. J. Phys.,* **47**, 626 .

[10] Stuckens, C. e Kobe, D. (1986). *Phys. Rev.,* **34**, 3565 .

[11] Negro, F. e Tartaglia, A. (1981). *Physical Review A,* **23(4)**, 1591.

[12] Abreu Faro, M. e Abreu, R. (1987). A One Dimensional Model of Irreversibility, *Relatório Interno do Centro de Electrodinâmica da UTL, IST* .

[13] Abreu, R. (1991). *Técnica* , 3, 39 .

[14] Abreu, R. (1993). The Difficulty of Attributing a Physical significance to Quantities Work and Heat in the First Principle of Thermodynamics. The Resolution of an Entropy Maximization Controversy, *Técnica,* neste número.

[15] Abreu, R. (1985). *Técnica,* 3/4,116.

[16] Abreu Faro, M. e Abreu, R. (1990). Sobre um Princípio de Energia-Entropia, *Comunicação à Classe de Ciências,* **XXXI**, Lisboa .

[17] Abreu, R. *The Ideal Gas Equation and the Energy-Entropy principle,* aceite para publicação na Técnica; Comunicação à *Int. Conf. on Phys. Ed.,* (1993). Light and Information, Abstracts, 02.3, Univ. do Minho.

Sobre os Autores

Rodrigo de Abreu e Mário Pinheiro são Investigadores do Centro de Electrodinâmica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

COLORFOTO
fotografia e cinema

de: BARREIROS DA SILVA, LDA.
MATERIAL PARA FOTOGRAFIA E CINEMA

Nikon

MATERIAL FOTOGRÁFICO
AMADOR • PROFISSIONAL
REVELAÇÃO DE DIAPOSITIVOS
FOTOGRAFIA A CORES E AMPLICÓPIAS
A CORES ATÉ FORMATO 20 × 30
EM 1 HORA

Kodak

GITZO

Canon

RUA VISCONDE DE SANTARÉM, 75-C 352 51 66
PRAÇA DE ALVALADE, 2D - 1700 LISBOA - TELEF. 793 24 75

FUJI

TÉCNICA
revista de Engenharia

Torne-se assinante da Técnica.

4 números - 1400$00

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1- 8481018/8417362 ou fax 351-1- 8474014/8499242
ou escreva-nos para: Técnica, revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais n.º 1, P-1096 Lisboa CODEX

Não procuramos um GÉNIO mas... proporcionamos um futuro genial!

A **EFFEM de Portugal, Inc.**,
é a filial portuguesa do grupo **MARS INC.** .
Desde 1990 já atingimos o crescimento e sucesso
só possiveis com a liderança nos sectores
de mercado onde nos integramos.

Mars® Twix® M&M's®

Estar com a **EFFEM**, é receber formação contínua,
é garantia de uma carreira com largos horizontes,
é a oportunidade de chegar ao topo da "montanha".
Com a **EFFEM**, os seus projectos
deixam de ser fantasia.

Oferecemos condições excepcionais e só precisamos que tenha:

- Entre 20 e 25 anos
- Licenciatura
- Ambição e dinamismo
- Facilidade de comunicação
- Carta de condução e gosto por conduzir
- Disponibilidade para deslocações

Esta é a tal oportunidade... Liberte o seu Futuro!

Uncle Ben's® Pedigree® PAL whiskas®

ADIA - Recursos Humanos, Lda. (Dep. Recrutamento e Selecção)
Av. Duque de Loulé 47-A 1000 Lisboa

DISTRIBUIÇÃO PARA INFORMÁTICA

- **ENTREGAS IMEDIATAS**
- **PORTES PAGOS NO CONTINENTE**
- **PREÇOS IMBATÍVEIS**

PARA PROFISSIONAIS DE INFORMÁTICA

FAÇA JÁ A SUA ENCOMENDA PELO FAX : (01) 417 22 99 TEL.: (01) 417 12 37

DESKJET 510

DESKJET 500 C

DESKJET 550 C

DESKJET 310

DESKJET 1200 C

PAINTJET XL 300

LASERJET 4L

LASERJET 4P

LASERJET 4

4 SI / MX

PLOTTERS

SCANJET IIP / IICX

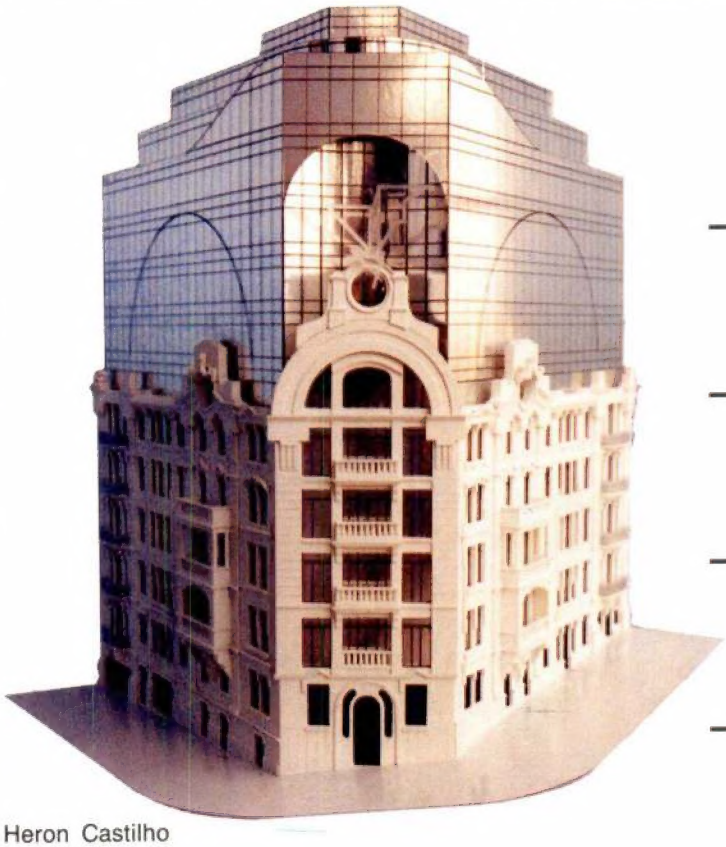
TÉCNICA

revista de Engenharia

Torne-se assinante da Técnica.

4 números - 1400$00

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1-8417410 ou fax 351-1-8499242
ou escreva-nos para: Técnica, revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais nº1, P-1096 Lisboa CODEX



Heron Castilho
- Lisboa

— Execução e Coordenação de Projectos Gerais

— Coordenação e Fiscalização de Obras

— Assessorias Tecno-Administrativas de Empreitadas

— Consultadorias Técnicas

ENPESIN Projectos e Gestão de Obras, Lda.

Av. Eng. Arantes e Oliveira, 5 - S/L-C 1900 Lisboa Telef.: 80 25 05 Fax: 80 27 03

TÉCNICA

revista de Engenharia

Aqui poderia estar um anúncio seu.

Para mais informações contacte-nos pelos telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 — Fax/Telef: 01) 353 73 16
ou escreva-nos para: DOSSIER, comunicação e imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18-2.º — 1000 LISBOA

DOSSIER

A sua revista de empresa!

A sua empresa em revista!

DOSSIER 2
Publicidade e Artes Gráficas, Lda.

Conte ainda connosco para:

DESIGN DE COMUNICAÇÃO

- Criação de Logotipos
- Anúncios
- Mailing
- Revistas
- Story Boards
- Jornais
- Out Door
- Ilustração
- Corporate Design
- Campanhas
- Spots Rádio e TV

DESIGN INDUSTRIAL

- Criação e concepção de Stand's
- Decoração de interiores
  - *Edifícios, Lojas, Montras*
- Concepção de Protótipos/Maquttes
  - *Mobiliário, Embalagens*

PAGINAÇÃO E EDIÇÃO ELECTRÓNICA

SERCIÇO DE PLOTTING
(ARQUITECTURA E ENGENHARIA)

- Todos os formatos até A0
- Serviço de Scnanning/Vectorização
  Passagem de desenho para Ficheiro Vectorizado ("Raster to Vector")

SERVIÇO DE PLOTTING
(CORTE EM VINIL)

- Decoração de viaturas
- Decoração de montras
- Decoração de Stands
- Sinalética, Sinalização
  -(projecto e aplicação)
- Paineis exteriores

Rua Eça de Queiroz, 18 - 2º 1200 LISBOA - Telefs.: (01) 355 92 94 / 95 - 353 73 21 Fax: (01) 353 73 16

UMA VEZ QUE SE CONHEÇAM AS RESPOSTAS

OS SISTEMAS DE

- MOBILIÁRIO E CADEIRAS PARA ESCRITÓRIO
- CADEIRAS E POLTRONAS PARA AUDITÓRIOS, ANFITEATROS E ZONAS PÚBLICAS
- ARMÁRIOS / DIVISÓRIAS AUTO PORTANTES
- ESTANTES BIBLIOTECAS DA INTERESCRITORIO

SÃO AS RESPOSTAS

INTERESCRITORIO

TODOS OS PROBLEMAS SÃO FÁCEIS

ahrend

CASAS

BOMEFA b.v.

OLIVO & GROPPO

PANbrasilia

Wilkhahn

INTERESCRITORIO **MOBILÍARIO INTERNACIONAL PARA ESCRITÓRIO, LDA.**
TEL (01) 796 13 11 - 796 13 94 - 796 14 30 - 796 14 40 - 796 14 46 • FAX 796 10 97

FUTURAS INSTALAÇÕES **Sede própria: Trav. Ilha do Grilo 34 1900 LISBOA Tel: 858 11 68 - 858 48 34**

A Telecom Portugal é a maior operadora portuguesa de telecomunicações, oferecendo a clientes nacionais e internacionais uma gama completa de serviços.

Quaisquer que sejam as suas necessidades em telecomunicações, no âmbito de redes privativas ou públicas, de circuitos alugados ou de serviços avançados, encontraremos e desenvolveremos as soluções mais eficientes e vantajosas.

TELECOM PORTUGAL

A ligação directa ao Séc. XXI

McCANN DIRECT